Série A, n° 2279.

N° d'ordre : 3150.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EMMANUEL GRISON

1re THÈSE. — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N picryl-p-iodaniline.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 décembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. MAUGUIN . . . . *Président.*
WYART . . . . . } *Examinateurs.*
KASTLER . . . . }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1949

FEUILLE ANNEXE.

FACULTÉ DES SCIENCES.

Nom du candidat : GRISON.

Prénom : Emmanuel.

Date de la soutenance : 16 décembre 1948.

Numéro d'ordre : Série A 2279, — N° 3150.

GRISON (Emmanuel). — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N-picryl-p-iodaniline. *Paris,* Imprimerie Nationale, 1949, in-8°, 38 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Sér. A. 2279. N° 3150.

GRISON (Emmanuel). — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N-picryl-p-iodaniline. *Paris,* Imprimerie Nationale, 1949, in-8°, 38 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1948. Sér. A. 2279. N° 3150.

GRISON (Emmanuel). — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N-picryl-p-iodaniline, *Paris,* Imprimerie Nationale, 1949, in-8°, 38 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Sér. A. 2279. N° 3150.

GRISON (Emmanuel). — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N-picryl-p-iodaniline, *Paris,* Imprimerie Nationale, 1949, in-8°, 38 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Sér. A. 2279. N° 3150.

J. P. 937385.

Série A, n° 2279.

N° d'ordre : 3150.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EMMANUEL GRISON

1re THÈSE. — Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N picryl-p-iodaniline.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 décembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. MAUGUIN. . . . *Président.*

WYART. . . . . } *Examinateurs.*
KASTLER. . . . }

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE.

1949.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS,

L. BLARINGHEM	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique, physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND		Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU		Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN		Calcul différentiel,
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LATITTE		Chimie (P. C. B.).
FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Nathématique.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
DRACH		Zoologie.
CASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
[illegible]BUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET		Biologie Végétale (P. C. B.).
LUCAS		Physique.
Max MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS		Évolution des êtres organisés.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.).
EICHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
LAVAL		Physique (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS		Chimie-Physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT		Électrochimie.
L'HÉRITIER		Génétique.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Secrétaire..... Ch. MONIER.

À MON PÈRE ET À MA MÈRE.

À MA FEMME.

J. P 937385.

STRUCTURE CRISTALLINE DES TROIS VARIÉTÉS POLYMORPHIQUES DE LA N-PICRYL-p-IODANILINE.

Le *Laboratoire central des Services chimiques de l'État*, issu en 1940 du *Laboratoire central des Poudres*, a toujours consacré une part importante de son activité aux recherches sur la structure de l'acide nitrique et des dérivés organiques nitrés : c'est ainsi que M. M. Mathieu et Mlle Th. Petitpas ont étudié, au moyen des diagrammes de diffraction des rayons X, la nitration de la cellulose (1935) et la gélatinisation de la nitrocellulose (1943). Les travaux de M. J. Chedin et de M. R. Dalmon sur les spectres Raman (1939) et ultraviolet (1942) de l'acide nitrique et de ses solutions ont contribué à élucider le mécanisme de la nitration.

Comme suite logique de ces travaux, nous nous sommes proposé d'appliquer les méthodes d'analyse de la structure cristalline à l'étude de dérivés organiques nitrés en vue de mettre en évidence, d'une part, les *interactions* éventuelles entre le groupe $-NO^2$ et certains atomes ou groupements atomiques (tels que $-NH^2$, $-O-$, ou $=CO$) situés sur des molécules voisines, et, d'autre part, les *déformations* moléculaires qui peuvent résulter de l'introduction du groupe $-NO^2$ dans une molécule. Ces interactions et ces distorsions devant se traduire par des modifications des distances interatomiques, on peut espérer les déceler par l'analyse de Fourier des structures.

Nous avons commencé par porter notre attention sur les diphénylamines nitrées en ortho, où se trouvent réunis dans une même molécule les groupes $-NO^2$ et $=NH$ à proximité l'un de l'autre : une interaction entre ces deux groupes doit par conséquent pouvoir être mise en évidence. Mais les nitrodiphénylamines sont des molécules de forme assez compliquée et aucune étude de structure n'avait encore été faite sur des dérivés de ce type [1]. Comme la présence d'un atome lourd facilite grandement la détermination de la structure, ainsi que nous l'exposons ci-après, nous avons été amenés à porter nos recherches sur les nitrodiphénylamines substituées avec un atome lourd.

Or, il s'est trouvé que la N-picryl-p-iodaniline, sur laquelle nous avons fixé notre choix, se présentait sous trois formes cristallines polymorphiques. Bien que cela s'écartât dans une certaine mesure de notre projet initial, nous avons cru intéressant de développer complètement l'étude de ce polymorphisme et d'en élucider les causes en recherchant la structure des trois variétés. C'est ainsi qu'a pris corps le présent travail.

---

[1] Exception faite des travaux de M. Toussaint sur le sulfure de diphényle (*Bul. Soc. Chim. Belg.*, **54**, 319, 1945) ; mais lorsque nous avons eu connaissance de ceux-ci, notre travail se trouvait déjà fort avancé.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. l'Inspecteur général Desmaroux, directeur du *Laboratoire central*, qui n'a cessé de promouvoir et d'encourager les recherches de structure cristalline et dont le soutien et la bienveillance m'ont été précieux.

M. Marcel Mathieu, dont les idées et les suggestions ont été à l'origine de ce travail et qui m'a fait profiter de ses conseils et de sa grande expérience des recherches radiocristallographiques, voudra bien trouver ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

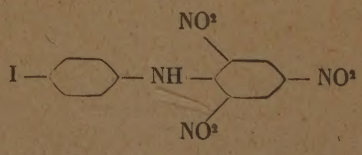
J'adresse également mes remerciements à M. H. M. Powell de l'Université d'Oxford qui a bien voulu me permettre de travailler pendant deux mois dans son laboratoire et m'a initié à la pratique des déterminations de structure cristalline.

Je remercie enfin M^me^ Sebilleau, qui m'a aidé dans l'accomplissement de ce travail, en particulier pour les mesures d'intensité et pour les longs calculs que nécessite l'analyse des structures.

INTRODUCTION.

De nombreux cas de polymorphisme ont été observés dans le domaine des composés organiques. Cullinane, Embrey et Davies [1], qui en ont étudié quelques-uns, les classent en trois catégories : pseudo-polymorphisme (simple différence de facies cristallin), polymorphisme proprement dit et, enfin, isomérie chimique. Parmi les méthodes physicochimiques qui permettent de distinguer et de classer les différents cas (densité, solubilité, étude colorimétrique des solutions, etc.), c'est l'analyse de la structure cristalline qui constitue le moyen d'investigation le plus direct et le plus sûr. La simple mesure des paramètres du réseau cristallin permet déjà d'éliminer les cas de pseudopolymorphisme (cf. Wood, Ayliffe et Cullinane [2]). Mais seule l'étude complète de la structure permet d'apporter les dernières précisions sur ce problème. C'est par cette méthode que nous avons entrepris l'étude du cas particulier de polymorphisme, qui fait l'objet du présent exposé.

Au cours d'une série de mesures des paramètres cristallins d'un certain nombre de dérivés nitrés de la diphénylamine, nous avons constaté en effet qu'on pouvait obtenir facilement le dérivé 2.4.6 trinitro.4′ iododiphénylamine :



sous trois formes cristallines différentes, de couleurs respectivement jaune, orange et rouge. La mesure des paramètres cristallins de ces trois formes nous a permis de mettre en évidence que dans les trois cas un des paramètres au moins était très court, circonstance favorable pour une étude complète de la structure. Enfin, la présence de l'atome d'iode nous permettait d'espérer qu'on pourrait franchir sans peine la première phase de la détermination de la forme et de l'emplacement des molécules, conformément à une méthode déjà éprouvée.

De fait, nous avons pu mener à bien l'étude de ces structures et nous allons décrire successivement :

I. Les conditions d'apparition des trois variétés et leurs transformations réciproques;

II. Les méthodes employées pour la détermination des structures cristallines;

III. La structure cristalline de chacune des trois variétés;

IV. Nous conclurons par une comparaison des trois variétés.

PRÉPARATION DES TROIS VARIÉTÉS POLYMORPHIQUES DE LA N-PICRYL-p-IODANILINE.

1. Obtention des trois variétés polymorphiques.

La 2.4.6 trinitro-4'-iododiphénylamine que nous avons utilisée a été préparée au laboratoire du Bouchet par M. Bolle, en condensant le chlorure de picryle avec la p-iodaniline. Le produit se présentait sous forme d'une poudre cristalline jaune clair.

C'est au cours des nombreuses recristallisations que nous avons faites que nous nous sommes aperçus que notre dérivé pouvait donner trois espèces de cristaux de coloration différente : jaune, orange et rouge.

Nous désignerons dans tout ce qui suit la picryl-p-iodaniline par I, la variété rouge par I_{I}, la variété jaune par I_{II}, la variété orange par I_{III}.

Ces trois variétés semblent avoir des domaines de stabilité très voisins, puisque nous avons pu les obtenir ensemble dans la même opération de recristallisation, et ceci quel que soit le solvant (alcool, pyridine, acétone, acétate d'éthyle) et quelle que soit la variété utilisée pour préparer la solution initiale.

Par évaporation de la solution à température ordinaire, nous avons obtenu couramment la variété jaune et la variété orange. La variété rouge se présente plus rarement.

C'est par recristallisation dans l'acétate d'éthyle que nous avons pu obtenir les meilleurs cristaux des variétés rouge et orange. De beaux cristaux jaunes ont été obtenus à partir de solutions dans l'alcool éthylique.

Pour avoir des cristaux de bonne dimension (aiguilles de 4 à 5 mm de longueur et de 1 mm de largeur), nous avons évaporé très lentement une solution dans un bécher conique profond placé dans un thermostat réglé à 20°; une circulation d'air très régulière, et qu'on peut faire aussi lente qu'on veut, évapore le solvant à la vitesse qu'on désire.

Les meilleurs cristaux des variétés rouge et orange ont été obtenus à partir de solutions dans l'acétate d'éthyle et ceux de la variété jaune à partir de solutions dans l'alcool éthylique.

2. Préparation de *I* vitreux. Cristallisation du «verre».

En vue d'étudier les conditions d'apparition des trois variétés, nous avons entrepris l'étude de la cristallisation à partir de *I* liquide, en fondant *I* entre lame et lamelle de microscope, soit sur un bloc Maquenne, soit sur la platine chauffante

d'un microscope. Nous avons constaté que si le refroidissement de la lame est assez rapide, on a une solidification vitreuse, en passant de façon continue par des états intermédiaires plus ou moins visqueux. Le solide obtenu est homogène, transparent et optiquement isotrope. Il donne, d'autre part, aux rayons X un diagramme de liquide : il s'agit donc bien d'un état vitreux de *I*.

1° A température ordinaire, ces préparations vitreuses sont très stables : en général, la cristallisation s'amorce au bout de quelques jours, mais nous avons pu conserver, sans précaution aucune, des préparations qui n'ont commencé à cristalliser qu'au bout de trois mois ; il est vraisemblable que moyennant certaines précautions pour éviter l'apport de germes de l'extérieur, ce verre pourrait rester stable très longtemps.

2° La cristallisation du verre donne les trois variétés tout à fait indifféremment : deux préparations faites dans des conditions identiques donneront l'une I_I, l'autre I_{III}. La variété I_{II} apparaît fréquemment, mais ne donne que des plages de petite dimension en raison sans doute de sa faible vitesse de cristallisation.

3° A température ordinaire et jusque vers 60° à 70°, c'est la variété rouge I_I qui a la plus grande vitesse de cristallisation. Cette vitesse croît, naturellement, avec la température.

Par contre, la vitesse de cristallisation de la variété orange I_{III}, faible à température ordinaire, devient très élevée à partir de 100°. C'est ce qui explique qu'une préparation vitreuse portée au-dessus de 100° développe spontanément de nombreux germes orange qui croissent très rapidement en sphérolites, présentant l'apparence caractéristique reproduite par la figure 1.

Vers 120°, la lame cristallise entièrement en quelques secondes, alors qu'à température ordinaire, il faut plusieurs jours.

Les cristaux qui se forment à température ordinaire sont très petits et très feutrés ; au contraire, les croissances rapides donnent des cristallisations mieux orientées (sphérolites) et transparentes. La figure 2 montre sur une même lame des plages de différentes variétés, qui se sont développées à différentes températures.

3. Transformation des variétés les unes ou les autres.

a. *Points de fusion.*

Les points de fusion, mesurés au bloc Maquenne pour qu'il n'y ait pas de transformation possible, sont les suivants :

Variété orange I_{III} : 181° ;
Variété jaune I_{II} : 185° 1/2 ;
Variété rouge I_I : 191°.

Un cristal I_{II} ou I_{III}, aussitôt après fusion, se solidifie de nouveau sous forme rouge I_I et présente, si l'on continue à élever la température, une seconde fusion à 191°.

b. *Transformation* $I_{III} \rightleftarrows I_I$.

Les cristaux I_{III} chauffés au-dessus de 145° deviennent rouges et perdent leur transparence. Cette transformation, qui est quasi-instantanée, ne se fait qu'à partir de 145° ; cette température doit être voisine du point de transformation $I_{III} \rightleftarrows I_I$.

Si l'on abaisse la température du même cristal au-dessous de 45°, il devient de

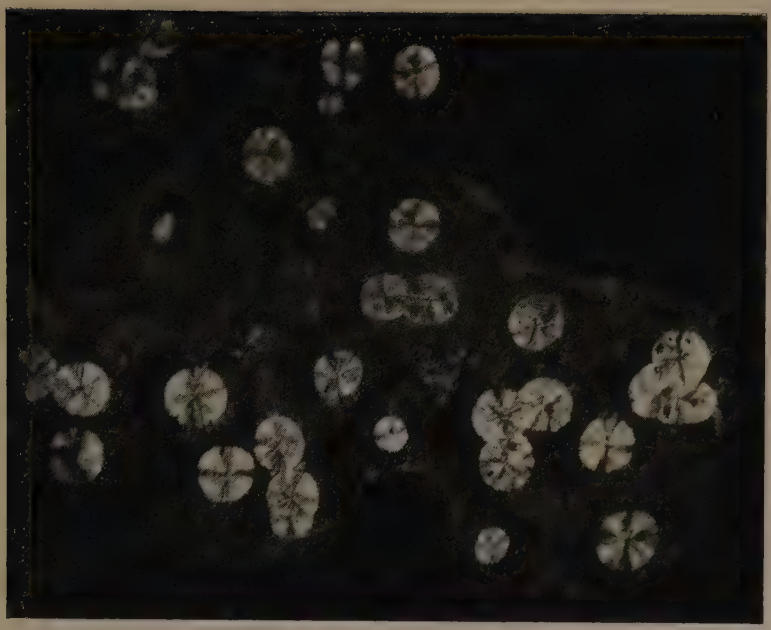


Fig. 1.

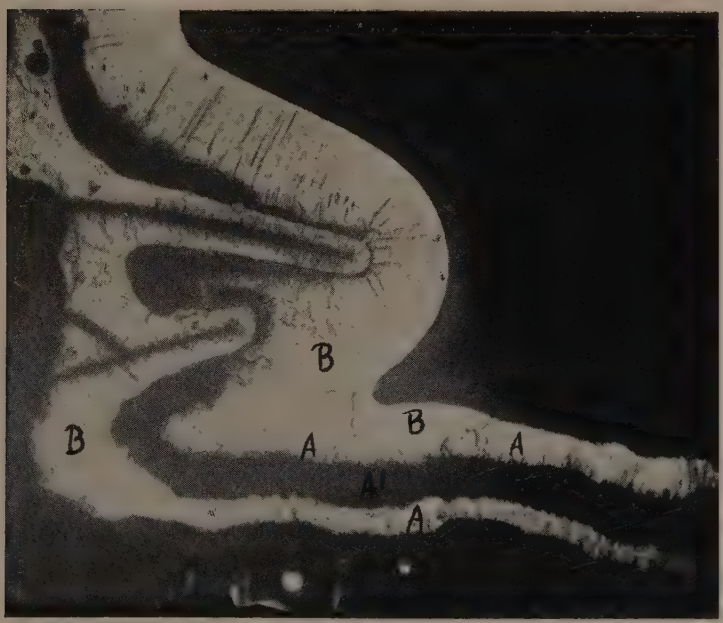


Fig. 2.

A Variété rouge (croissance rapide à 100°).
A' Variété rouge (croissance lente à 20°).
B Variété orange (croissance rapide à 100°).
B' Variété orange (croissance lente à 20°).

J. P. 937385.

nouveau orange (I_{III}). Mais ces deux transformations successives $I_{III} \longmapsto I_I \longmapsto I_{III}$ ont désagrégé complètement la structure cristalline macroscopique et transformé le cristal unique d'où l'on est parti en une poudre de petits cristallites ne présentant aucune orientation privilégiée. C'est ce que montrent : 1° l'examen entre nicols croisés : les directions primitives d'extinction ont disparu; 2° le diagramme de rayons X qui, d'un diagramme de cristal unique, devient un diagramme de DEBYE-SCHERRER sans trace d'orientation. Cette désagrégation se traduit d'ailleurs par l'apparition de nombreuses tensions internes dans le cristal : si l'on refroidit celui-ci un peu brutalement, ou si on le touche légèrement avec un agitateur, il éclate spontanément en une poussière de petits cristaux.

c. *Transformation* $I_{II} \longmapsto I_I$.

Les cristaux jaunes I_{II} se transforment eux aussi en la variété I_I rouge entre 170 et 175°. Mais, au contraire de la variété I_{III}, les cristaux devenus rouges, si on les refroidit, ne retournent pas à leur forme primitive I_{II}, mais bien à la forme I_{III} : il ne reste aucun « souvenir » de la variété primitive.

Nous n'avons jamais observé de transformation $I_{II} \longmapsto I_{III}$, ni $I_{III} \longmapsto I_{II}$.

En résumé, la variété orange I_{III} serait la variété stable à la température ordinaire; la variété rouge I_I serait stable à haute température; la variété jaune I_{II} serait une variété métastable, qu'on peut obtenir directement, soit à partir de solutions, soit à partir du liquide vitreux, mais non à partir des autres variétés.

Les vitesses de cristallisation des trois variétés sont très différentes. Celle de I_I est la plus grande à basse température, celle de I_{III} la plus grande à haute température (en dessous de son point de transformation). Celle de I_{II} est toujours relativement faible.

Les trois variétés correspondent à des niveaux de stabilité très voisins, ce qui explique qu'elles puissent prendre naissance simultanément à partir d'une même phase, soit solution, soit liquide vitreux.

DESCRIPTION DES MÉTHODES EMPLOYÉES DANS LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES.

1. Propriétés optiques.

Les cristaux étudiés étant très biréfringents (de l'ordre de 0,5), la méthode d'immersion ne permet la mesure directe que de l'indice principal le plus faible n_α et quelquefois celle de l'indice moyen n_β. Nous avons déterminé n_γ en le calculant à partir de n_α et de n_β, et de l'angle des axes optiques $2V$ au moyen de la formule :

$$\frac{1}{n^2\alpha} = \frac{1}{n^2\beta} - \left(\frac{1}{n^2\alpha} - \frac{1}{n^2\beta}\right) \operatorname{cotg} 2V$$

Pour mesurer l'angle $2V$, nous avons utilisé un goniomètre pour platine de microscope, analogue à celui proposé par WOOD et AYLIFFE [3]. Cet appareil permet de faire tourner le cristal autour d'un axe se trouvant dans le plan de la platine. On peut en outre immerger le cristal dans une petite cuve à faces parallèles à la

platine. L'axe sur lequel est monté le cristal est solidaire d'un index se déplaçant devant un limbe gradué.

Ce dispositif permet la mesure directe de l'angle 2V des axes optiques, en faisant tourner le cristal autour de l'axe moyen n_β de l'ellipsoïde des indices, et en amenant successivement chaque pôle à coïncider avec la croisée des fils du réticule. Le cristal doit être immergé dans un liquide d'indice égal à n_β.

On peut également, grâce à ce goniomètre, déterminer la position de l'ellipsoïde des indices par rapport aux axes cristallographiques. Il permet enfin la mesure des indices principaux du cristal dans n'importe quelle orientation, par la méthode d'immersion. Au cas où même n_β est trop grand pour être mesuré directement, on peut, par la mesure d'indices intermédiaires entre n_α et n_β, dans des positions connues du cristal, en déduire n_β par extrapolation (cf. Wood et Ayliffe [4]).

Nous avons utilisé comme liquides d'immersion le monobromobenzène ($n = 1{,}558$), le monobromonaphtalène ($n = 1{,}658$) et l'iodure de méthylène ($n = 1{,}740$), où des mélanges de ces liquides. Nos cristaux y étant légèrement solubles, nous avons pris la précaution, pour les principales mesures, de saturer au préalable le liquide d'immersion avec les cristaux à examiner.

2. Caractéristiques de la maille élémentaire.

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés tant au moyen de diagrammes de cristal oscillant (distance des strates successives), que de diagrammes de Weissenberg (distance des ordres successifs de [*hoo*], [*oko*], ou [*ool*]). La précision de ces mesures est de 0,5 à 1 p. 100.

La mesure de la densité a été faite par immersion des cristaux dans une solution concentrée d'iodomercurate de potassium. Lorsque la concentration de la solution est ajustée de façon que sa densité soit égale à celle des cristaux immergés, on mesure sa densité au moyen d'un picnomètre.

La mesure de la densité d permet de calculer le nombre Z de molécules contenues dans la maille :

$$Z = \frac{AVd}{M}$$

M : masse moléculaire du corps;

A : nombre d'Avogadro $0{,}606.10^{24}$;

V : volume de la maille élémentaire en centimètres cubes.

Pour déterminer le groupe spatial de symétrie, on repère les extinctions systématiques qui apparaissent clairement sur les diagrammes de Weissenberg; les Tables Internationales conduisent facilement au résultat. Dans les structures qui seront exposées ci-dessous, il n'y avait pas ambiguïté dans la détermination du groupe.

3. Mesure des intensités.

Les mesures d'intensité des taches ont été faites par comparaison visuelle, selon la technique qui est maintenant d'usage courant. L'échelle de comparaison consiste en une vingtaine de taches, obtenues à partir de la même réflexion (*hkl*) d'un cristal, et dont les temps de pose varient linéairement. La première tache de l'échelle est à peine perceptible à l'œil; la dernière est d'un gris à peine foncé.

L'échelle de taches est faite avec des réflexions du même spécimen que les diagrammes sur lesquels doivent être faites les mesures, afin que les taches aient des configurations identiques et soient en tout point comparables.

En vue de pouvoir observer chaque réflexion, les plus faibles comme les plus intenses, dans la même zone de noircissement, on est amené soit à prendre des diagrammes avec différents temps de pose, soit à superposer plusieurs films dans la chambre de diffraction, comme l'a proposé Robertson [5]. C'est cette dernière méthode que nous avons suivie. En ne nous servant pratiquement que d'une dizaine de taches sur notre échelle de comparaison, nous pouvons mesurer chaque réflexion au moins deux et parfois trois fois, sur deux ou trois des films successifs. On prend la moyenne de ces mesures comme « intensité observée ».

Les intensités observées ont été ensuite divisées par le facteur de polarisation et le facteur de Lorentz, pour passer aux F^2_{hkl} (carrés des facteurs de structure).

Dans le cas des intensités observées sur des diagrammes autres que ceux de l'équateur, nous avons également fait la correction de Cox et Shaw [6].

Pour éviter les corrections d'absorption, nous avons pris la moyenne des mesures faites sur divers diagrammes enregistrés avec des cristaux de dimension variant entre 0,1 et 0,5 mm, et dont la section normale à l'axe de rotation se rapproche autant que possible du losange.

Enfin, certains auteurs ont appliqué aux réflexions une « correction de température » artificielle, consistant à multiplier chaque intensité par un terme de la forme du facteur de Debye :

$$e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$$

où l'on fait à volonté B = 2, 3 ou même 4. Une telle correction a pour effet de faire converger plus rapidement les séries et donc de donner moins d'importance à des réflexions d'ordre élevé, dont les phases sont souvent douteuses.

Après avoir commencé à employer ce procédé, nous y avons finalement renoncé, estimant qu'il ne présentait pas de grands avantages, alors qu'au contraire il diminue beaucoup la netteté des pics de la distribution électronique.

4. Synthèses de Fourier et de Patterson.

Nous avons procédé dans la détermination de nos structures selon une méthode qui a été utilisée avec succès dans les dernières années pour l'attaque des structures moléculaires compliquées (Powell [7], Crowfoot [8]), et qui s'applique à tous les composés contenant dans leur molécule un atome beaucoup plus lourd que les autres.

Plaçons-nous d'abord dans le cas où la structure admet des centres de symétrie. Nous savons alors que les facteurs de structure sont réels (la phase est égale à 0 ou à π). Les valeurs absolues des F_{hkl} étant connues, il faut déterminer leurs signes pour pouvoir procéder à la synthèse de Fourier de la structure.

Or, si la molécule ne contient pas d'atomes lourds :

1° Le diagramme de Patterson où se superposent tous les vecteurs interatomiques est inutilisable, en raison du trop grand nombre de vecteurs.

En effet, un ensemble de N atomes donne $\frac{N(N-1)}{2}$ distances interatomiques Dans le cas particulier de notre molécule qui contient 23 atomes, le diagramme de Patterson contiendrait donc : $\frac{23 \times 22}{2} = 253$ pics provenant des seuls vecteurs intramoléculaires auxquels s'ajoutent encore les vecteurs intermoléculaires;

2° Il est pratiquement impossible de trouver, par la méthode classique de tâtonnements (en anglais « trial and error ») une position de la molécule dans sa maille, qui soit suffisamment proche de la position vraie pour permettre la détermination des signes des F_{hkl}.

Au contraire, si la molécule contient un seul atome beaucoup plus lourd que tous les autres :

1° Les pics du diagramme de PATTERSON correspondant aux vecteurs joignant les atomes lourds de la maille se détachent très nettement sur tous les autres, et permettent la détermination immédiate et directe des coordonnées de l'atome lourd ;

2° On peut, connaissant ces coordonnées, fixer le signe du plus grand nombre des $|F_{hkl}|$. En effet, nous savons que, si l'atome lourd a les coordonnées x_1, y_1, z_1 :

$$F_{hkl} = f_1 \exp.\left[2\pi i\,(hx_1 + ky_1 + lz_1)\right] + \Sigma f_i \exp.\left[2\pi i\,(hx_i + hy_i + lz_i)\right]$$

Les facteurs f sont les facteurs de réflexion atomique, spécifiques de chaque atome. La somme Σ et l'indice i s'étendent à tous les atomes de la maille, autres que les atomes lourds. f_1 étant très supérieur aux f_i, le premier terme de la somme ci-dessus l'emporte en général de beaucoup sur le second à moins que son facteur trigonométrique ne soit très faible. Par conséquent, si nous prenons comme signe de F_{hkl} le signe de ce premier terme, nous avons de grandes chances d'être dans le vrai, et nous pouvons nous attendre à ce qu'une synthèse de FOURIER, calculée à partir des F_{hkl} observés affectés des signes du premier terme, nous donne déjà un résultat voisin de la vérité, dans lequel les erreurs ne sont pas en nombre suffisant pour masquer les pics de la distribution électronique. En d'autres termes, cette première synthèse de FOURIER, faite *sans aucune hypothèse* sur la forme ni sur la position de la molécule, doit être susceptible de donner déjà une image approchée mais lisible de la structure. On peut alors revenir à la méthode classique d'approximations successives, en calculant les signes des F_{hkl}, mais cette fois à partir des coordonnées de *tous* les atomes, supposées connues et arriver ainsi à la synthèse finale, où tous les signes des F_{hkl} sont corrects.

Ce schéma un peu trop simplifié pourrait laisser croire que cette méthode conduit directement et systématiquement au résultat. Ce n'est pas toujours vrai, ainsi que nous le verrons dans le cas, exposé ci-dessous, du dérivé I_{III}, où certains F_{hkl}, de grande importance, sont de signe contraire à celui du premier terme. Il convient donc de se référer constamment à la comparaison des facteurs F_{hkl} observés avec les F_{hkl} calculés à partir de la structure supposée.

Dans le cas où la structure n'a pas de centre de symétrie, mais où il est possible de trouver certaines directions de projection (par exemple, parallèlement à un axe binaire hélicoïdal) telles que la projection possède elle-même un centre de symétrie, on est ramené pour le calcul de ces projections au cas précédent, et il suffit de déterminer les signes des F_{hkl} intéressés.

Enfin, si l'on veut obtenir soit des sections, soit des projections de la structure ne présentant pas de centre de symétrie, on peut encore calculer les phases des réflexions en ne tenant compte que de l'atome lourd seul :

$$\operatorname{tg} \alpha_{hkl} = \frac{B\,(x_1, y_1, z_1)}{A\,(x_1, y_1, z_1)}$$

où A et B sont les parties réelle et imaginaire du facteur de structure, telles qu'elles sont données dans les Tables Internationales. Mais, dans ce cas, la phase ainsi calculée peut être notablement différente de la phase réelle et les résultats obtenus en faisant la sommation de Fourier à partir de ces valeurs risquent d'être entachés de graves erreurs.

Procédés de calculs. — Nous avons calculé les synthèses de Fourier d'après la méthode de Beevers et Lipson [9] et en utilisant les « bandes » à deux chiffres établies par ces auteurs. Pour l'ordonnance des sommations, nous nous sommes servis des facteurs de structure des tables de Mrs. Lonsdale [10].

Le calcul des F_{hkl}, à partir des coordonnées d'une structure supposée, a été fait directement, à partir des facteurs de structure susdits. Nous avons utilisé, pour les produits de lignes trigonométriques, les tables de M. Couffignal [11]. Dans les premiers stades de la détermination de la structure, où l'on ne recherche pas encore un accord quantitatif entre F_{obs} et F_{calc}, mais seulement une correspondance raisonnable, nous nous sommes aidés des abaques de facteur de structure (« contoured graphs ») préconisés par Bragg [12] qui permettent un calcul approximatif très rapide, et qui présentent le grand avantage de montrer directement l'influence du déplacement de tel ou tel atome sur la valeur du facteur de structure calculé (cf. Bunn [13]).

5. Critique des résultats. Sources d'erreurs.

Les projections et sections de Fourier présentées ci-après sont correctes dans leur ensemble, mais contiennent certaines imprécisions de détail: pics distordus ou légèrement déplacés par rapport à la position où l'on doit logiquement les attendre. Ces imperfections n'entraînent aucun doute ni sur la forme, ni sur l'emplacement de la molécule; mais elles limitent la précision et interdisent en particulier la mesure exacte de la longueur de chacune des liaisons interatomiques, prise individuellement.

Pour avoir une bonne précision dans les projections de Fourier, il faut satisfaire aux trois conditions principales suivantes :

1° Déterminer avec certitude le signe (ou la phase) de toutes les réflexions utilisées;

2° Disposer de mesures d'intensités précises;

3° Affecter ces mesures de toutes les corrections nécessaires.

Le premier point est de beaucoup le plus important, puisqu'une incorrection de signe sur F_{hkl} entraîne une erreur absolue de $2\,F_{hkl}$, tandis que les erreurs expérimentales visées au 2° et 3° ne sont égales qu'à une fraction de F_{hkl}.

Nous pensons que c'est à la présence de quelques signes incorrects dans les sommations que sont dues les imperfections de nos projections. En effet, nous n'avons calculé les F_{hkl} à partir des coordonnées de *tous* les atomes que pour les seuls F_{hkl} où le facteur relatif à l'atome lourd (exp. $2\pi i\,[hx_1 + ky_1 \mp lz_1]$) était inférieur à une certaine valeur (0,3 par exemple). Nous avons admis pour tous les autres F_{hkl} qu'ils avaient le même signe que ce facteur, qui, en effet, est en général prédominant. Il se peut donc que quelques F_{hkl} soient affectés d'un signe erroné. Le seul moyen d'y remédier eût été de calculer *tous* les F_{hkl}. La molécule comportant 23 atomes, ce travail eût été considérable et hors de proportion avec le résultat attendu.

En ce qui concerne les mesures d'intensité, nous nous sommes contentés d'appliquer la méthode d'estimation visuelle et de superposition des films, ainsi que nous l'avons dit ci-dessus. Cette méthode a fait ses preuves dans de nombreuses recherches de structure. Elle permet, il est vrai, des erreurs pouvant aller jusqu'à 20 p. 100 mais ainsi que l'a montré récemment Robertson [14] sur un exemple précis, le grand nombre des F_{hkl} mis en œuvre remédie à l'imprécision de la mesure de chacun d'eux.

Enfin, une nouvelle source d'erreurs provient du fait que nous avons négligé l'absorption du cristal. Le calcul théorique nous montre que celle-ci est considérable, puisque le coefficient d'absorption de notre corps, calculé d'après les données des Tables Internationales, est :

$$\mu = 201 \text{ cgs},$$

ce qui conduit, pour des épaisseurs traversées de 0,1 mm et de 0,5 mm, à des intensités transmises de 1/10 et 1/10.000 respectivement.

Or, nous avons mesuré les intensités réfléchies par des cristaux de dimensions différentes (mais dont la section normale à l'axe de rotation reste comprise entre 0,1 et 0,5 mm), et nous avons obtenu un accord raisonnable entre les diverses mesures (de l'ordre de grandeur de l'erreur due à la méthode de mesure elle-même). Les intensités réfléchies par un petit cristal, plongé dans le faisceau, ne sont donc pas affectées par l'absorption aussi gravement que pourrait le faire prévoir le calcul. Il est vraisemblable en effet que, dans ce cas, l'intensité diffractée provient en majeure partie soit d'une réflexion sur la surface du cristal, soit d'une transmission à un voisinage immédiat des arêtes.

Après avoir ainsi constaté que les erreurs dues à l'absorption ne pouvaient influer sur nos résultats plus que les erreurs sur les mesures elles-mêmes, nous avons négligé de les faire entrer en ligne de compte.

Il n'en reste pas moins que ces deux sources d'erreur ne sont pas sans concourir elles aussi à l'imperfection de nos projections.

Après cet examen des diverses causes d'erreur, nous devons ajouter que la présence d'un atome lourd dans la molécule — qui facilite tant, comme nous l'avons vu, la détermination de la structure — comporte de sérieux inconvénients qui viennent limiter la précision :

1° Les erreurs dues à l'absorption s'en trouvent augmentées, alors que, pour les cristaux organiques composés uniquement d'atomes légers, elles sont pratiquement négligeables ;

2° En raison de la grande différence de facteur de diffusion entre l'atome lourd et les atomes légers, ceux-ci se trouvent en partie « masqués », les erreurs expérimentales affectant relativement beaucoup plus les pics peu élevés des atomes légers que le pic de l'atome lourd ;

3° Sur les projections de Fourier, dans le voisinage immédiat de l'atome lourd, on observe des effets de « diffraction » qui sont dus à la limitation de la série et perturbent notablement la forme des pics dus aux atomes légers voisins de l'atome lourd (cf. Robertson [15]).

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ I_{III}.

1. Description.

La variété III s'obtient, concurremment avec la variété orange, par évaporation de solutions acétoniques ou, mieux alcooliques. Les cristaux sont des aiguilles plates monocliniques (l'axe binaire étant parallèle à l'axe de l'aiguille). En dehors de la face (001), les facettes latérales sont assez mal définies. Nous avons pu néanmoins mesurer au goniomètre un angle $\beta = 98° 30'$ ($\pm$ 15').

2. Propriétés optiques.

Le plan des axes optiques est parallèle à l'axe binaire, qui est la bissectrice de l'angle obtus des axes optiques. Sa trace sur le plan (*ac*) fait un angle de 32° avec l'axe *c*; elle est contenue dans l'angle obtus des axes *a* et *c*. Le signe est positif.

Les indices n_α et n_β ont pu être mesurés par la méthode d'immersion à 0,003 près.

$(n_\alpha)_D = 1{,}680$ (axe de l'aiguille);

$(n_\beta)_D = 1{,}740$.

L'angle des axes optiques a été mesuré directement sur le cristal immergé dans un liquide d'indice 1,740 :

$$(2V)_D = 55° 1/2 \ (\pm 1/2°).$$

Le calcul donne :

$$n_\gamma = 2{,}02.$$

3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie.

Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$a = 13{,}45$ Å;
$b = 5{,}15$ Å;
$c = 20{,}65$ Å ($\beta = 98° 30'$);

Volume de la maille : 1.410 Å^3;
Masse moléculaire : 430 grammes;
Nombre de molécules contenues dans la maille : 4;
Densité calculée : 2,01;
Densité mesurée : 2,00.

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont les suivantes :

hkl : pas d'extinctions systématiques;
hol : présent seulement pour $h = 2n$;
oko : présent seulement pour $k = 2n$.

Cet ensemble d'extinctions caractérise de façon non équivoque le groupe de symétrie $P2_1/a$ (C_{2h}^5).

La position la plus générale dans ce groupe étant d'ordre 4, il en résulte que la molécule se trouve placée en position quelconque dans la maille.

Les facteurs de structure donnés par les tables de Mrs. LONSDALE sont :

$A = 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky$ pour $h + k$ pair;
$A = 4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky$ pour $h + k$ impair;
$B = 0$ quel que soit hkl.

4. Détermination de la structure.

Nous avons d'abord accordé tout notre soin à la détermination de la projection de la structure sur le plan $x0z$ normal au paramètre b le plus court. En effet, ce paramètre étant de 5,15 Å, c'est-à-dire inférieur au double des diamètres de VAN DER WAALS des atomes de carbone ou d'oxygène (3,0 à 3,2 Å), nous sommes certains que nous ne pouvons avoir sur cette projection de superposition des atomes de deux molécules voisines de la même maille.

Nous avons donc mesuré les intensités de 248 réflexions (*hol*) et effectué une sommation selon PATTERSON, qui nous a donné le diagramme reproduit sur la figure 3 ci-jointe; le vecteur joignant les atomes d'iode y apparaît clairement; on peut en déduire facilement, connaissant les éléments de symétrie du groupe, les coordonnées des atomes d'iode, soit :

$$X_1 = 0{,}135;$$
$$Z_1 = 0{,}051.$$

Conformément à ce qui a été dit plus haut (cf. *supra*, p. 66), nous avons alors déterminé les signes de la contribution de l'atome d'iode à chacune des taches (*hol*), affecté de ce signe les F_{hol} observés, et effectué à partir de ces valeurs une première sommation de FOURIER.

Le squelette de la molécule apparaissait sur cette première sommation assez grossièrement, mais de façon très évidente. Nous n'avons donc pas eu de peine à corriger les signes des taches pour lesquelles la contribution de l'atome d'iode est faible, en tenant compte de la contribution de tous les autres atomes. Après deux nouvelles approximations, au cours desquelles nous avons rectifié les signes de toutes les taches pour lesquelles exp. $2\pi i (hX_1 + lZ_1) < 0{,}300$, nous avons estimé avoir une projection suffisante de la molécule; c'est celle qui est reproduite sur la figure 4.

Nous avons alors déterminé la position de la molécule dans l'espace, à partir de notre projection $x0z$, en nous aidant de projections auxiliaires $x0y$ et $y0z$, du calcul des facteurs de structure F_{hkl} et de sections de FOURIER selon des plans ou le long de lignes.

1° Une projection de PATTERSON sur le plan $y0z$ nous a donné une valeur au moins approximative de la coordonnée y de l'atome d'iode (y étant en effet voisin de zéro, deux pics voisins se superposent sur le diagramme de PATTERSON et empêchent la détermination exacte de y). Les projections de FOURIER nous ont permis par la suite de préciser que :

$$y_1 = 0{,}045.$$

Nous avons alors traité la projection $y0z$ comme la précédente — mais, comme le paramètre b de la maille est très court (5,15 Å), le nombre de réflexions F_{okl} n'est que de 43. La projection $y0z$ définitive, qui est représentée figure 5, ne nous permet pas, étant donné le recouvrement des molécules l'une par l'autre en projection, de déterminer la position exacte de la molécule dans l'espace, mais permet déjà de restreindre le nombre d'hypothèses possibles.

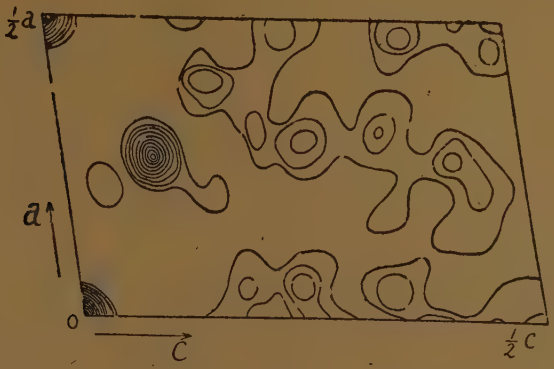


Fig. 3.

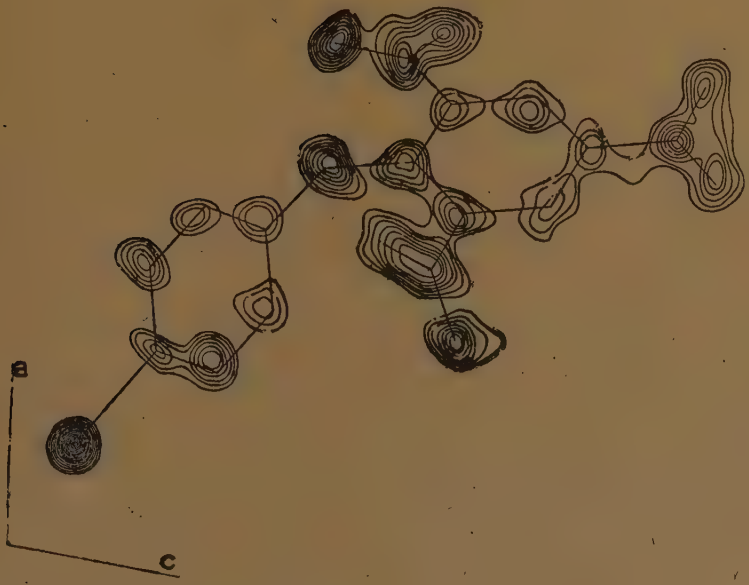


Fig. 4.

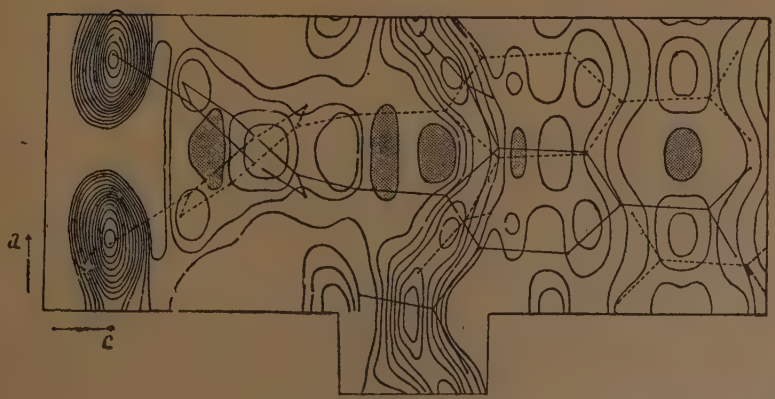


Fig. 5.

Nous avons également calculé (avec les 25 réflexions F_{hko} mesurées) la projection xOy qui nous a servi de complément d'indication.

2° Nous avons alors déterminé graphiquement, au moyen d'épures, une position qui satisfasse à la fois aux trois projections ainsi calculées et qui tienne compte naturellement des exigences de l'encombrement des molécules (qui, *a priori*, et jusqu'à preuve du contraire, doivent être en contact de Van der Waals). Notre molécule doit, en outre, être conforme aux données déjà connues de la stéréochimie (angles de valence, distances interatomiques), en particulier pour l'anneau benzénique et le groupe NO^2.

A partir des coordonnées atomiques déduites de cette hypothèse, nous avons entrepris le calcul d'un certain nombre de F_{hkl}.

Dans le cas particulier de notre structure, où l'atome d'iode a une coordonnée y voisine de 0 ($y_1 = 0{,}045$), on a :

$$\sin 2\pi.1.y_1 = 0{,}28 \text{ (réflexions } h1l);$$
$$\sin 2\pi.2.y_1 = 0{,}54 \text{ (réflexions } h2l).$$

Par conséquent, dans les réflexions F_{hkl} où $h + k$ est impair (facteur de structure : $\sin 2\pi\,[hx + lz].\ \sin 2\pi ky$), le terme de contribution de l'atome d'iode est faible lorsque $k = 1$, et reste encore relativement peu important lorsque $k = 2$, malgré la valeur élevée de f_1; ce sont les atomes autres que l'atome d'iode qui, pour ces réflexions, sont en grande partie responsables de l'intensité diffractée.

Par conséquent, dans les réflexions (hkl) où $h + k$ est impair, l'atome d'iode n'intervient que très peu, et les intensités de ces réflexions ne seront dues qu'à la participation des atomes légers.

La concordance entre F_{calc} et F_{obs} pour ces réflexions a donc une valeur indicative beaucoup plus grande, pour vérifier si notre hypothèse sur l'emplacement de la molécule est correct.

Nous avons ainsi calculé les F_{hkl} pour 62 réflexions. Les résultats en sont représentés figure 6. On voit que, bien que le calcul n'ait pas été effectué à partir des coordonnées atomiques définitives qui sont résultées de la dernière synthèse, la concordance est très satisfaisante et nous prouve que notre hypothèse est très proche de la réalité.

3° Enfin, nous avons confirmé et précisé cette hypothèse au moyen de sections de Fourier, faisant intervenir tous les F_{hkl}.

Nous avons mesuré, outre les taches $(ho l)$ déjà utilisées, les intensités de 277 réflexions $(h1l)$ et 194 réflexions $(h2l)$, soit un total de 719 réflexions (hkl). Les signes de toutes ces réflexions étaient déterminés soit par le calcul direct à partir des coordonnées atomiques de notre structure supposée, au cas où :

$$\exp\,(2\pi i\,[hx_1 + ky_1 + lz_1]) < 0{,}3,$$

soit en affectant F_{hkl} du signe de ce facteur trigonométrique, s'il est $< 0{,}3$. Cette façon de procéder comporte évidemment un certain arbitraire et il est possible que certains F_{hkl} soient affectés d'un signe erroné. Mais ils sont sûrement en très petit nombre et n'influent pas beaucoup sur la position du maximum. Nous devons néanmoins retenir qu'il y a là une limite à la précision de nos déterminations.

Les sections obtenues sont représentées sur la figure 7. On voit que, malgré l'absence d'harmoniques d'ordre $k < 2$, la coordonnée y des maxima est assez bien définie. (Sur les sections de la fig. 7, une flèche ou un point repèrent la position des atomes correspondant au schéma définitif représenté fig. 8.)

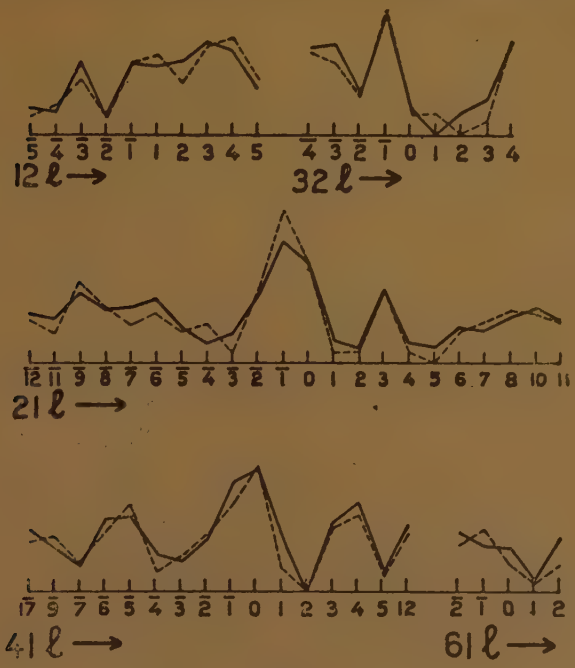


Fig. 6.

Nous avons alors rectifié notre dessin de la molécule afin de placer chaque atome aussi exactement que possible au maximum de la densité électronique. Nous avons ainsi obtenu une image de la molécule, que nous considérons comme définitive.

Les coordonnées des 23 atomes de la molécule sont données dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU DES COORDONNÉES ATOMIQUES DE I_{II}.

	x.	y.	z.		x.	y.	z.
I	.135	.045	.051	C_1	.262	.89	.113
				C_2	.359	.96	.105
N_1	.665	.26	.304	C_3	.444	.85	.148
N_2	.630	.58	.517	C_4	.429	.67	.195
N_3	.420	.96	.328	C_5	.333	.60	.203
N_4	.518	.63	.242	C_6	.249	.71	.162
				C_7	.545	.62	.312
O_1	.667	.31	.246	C_8	.623	.46	.340
O_2	.703	.07	.331	C_9	.650	.44	.407
O_3	.699	.44	.539	C_{10}	.600	.59	.448
O_4	.587	.71	.551	C_{11}	.524	.76	.420
O_5	.340	.92	.349	C_{12}	.494	.77	.352
O_6	.440	.12	.289				

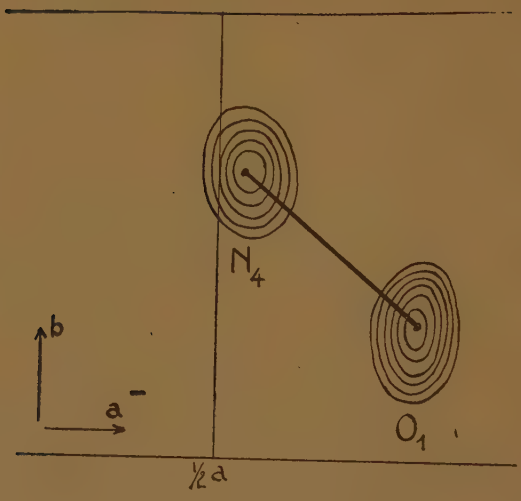


Fig. 7 *a*.

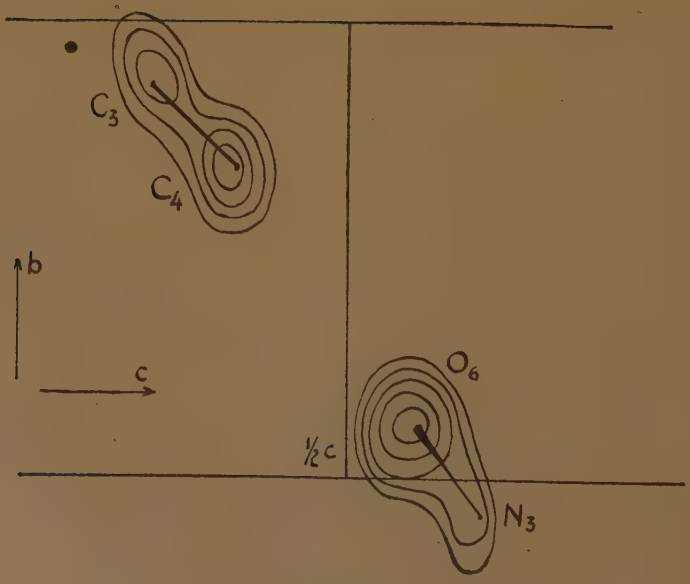


Fig. 7 *b*.

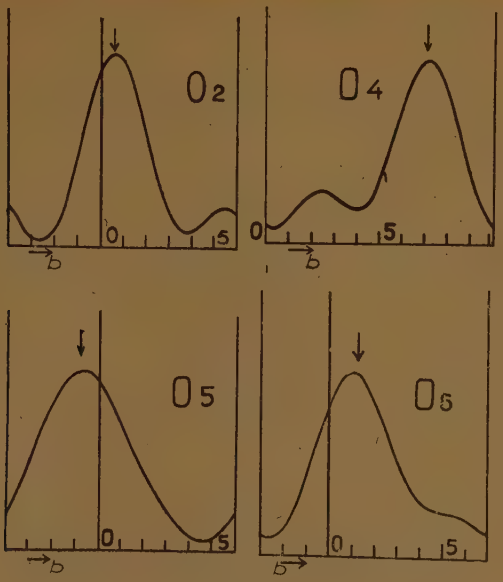


Fig. 7 *c*.

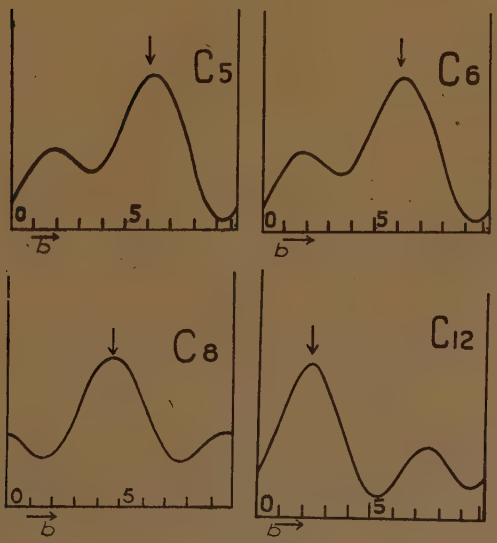


Fig. 7 *d*.

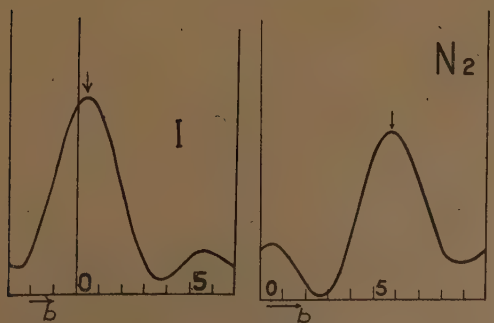


Fig. 7 *e* et 7 *f*.

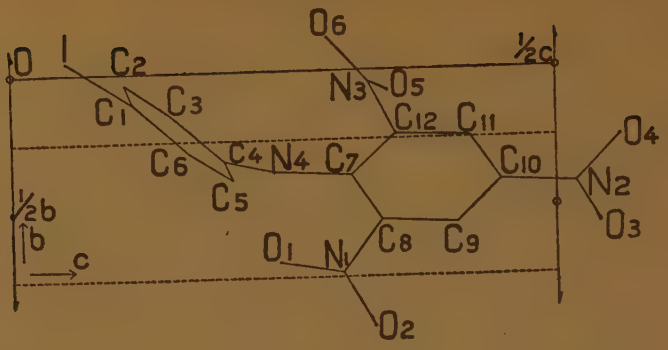


Fig. 8 *a*.

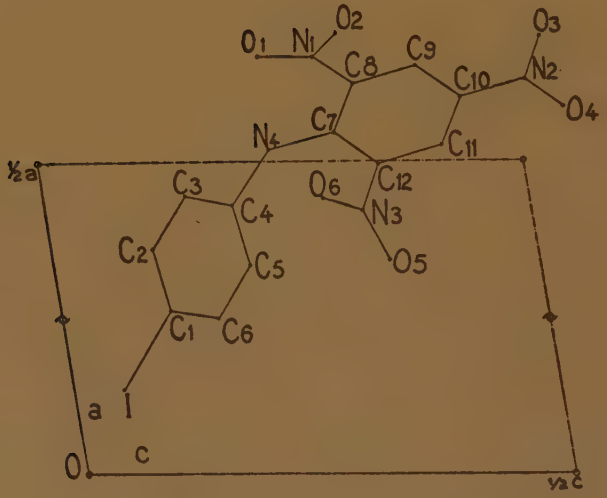


Fig. 8 *b*.

5. Description de la structure.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut (cf. p. 13) les projections de densité électronique que nous avons obtenues ne sont pas suffisamment précises pour qu'on puisse y mesurer directement chaque liaison individuelle : elles nous permettent néanmoins de déterminer des longueurs moyennes de liaison, qui sont correctes à 0,05 Å près.

Anneaux benzéniques : C — C = 1,40 Å.

Groupe NO^2 : C — N = 1,40 Å. ; N — O = 1,23 Å. ; O — O = 2,20 Å.

C — I = 2,1 Å.

C — NH = 1,45 Å.

Ces valeurs concordent bien avec celles qui sont données le plus couramment dans la littérature. (Cf. pour la distance C-I Powell [7] et Carlisle [8]; pour la distance C-NH Corey [16] et [17]). Pour la distance C-N du groupe C-NO^2, on trouve suivant les auteurs des valeurs allant de 1,35 Å [7] à 1,56 Å [18]. La valeur 1,40 Å cadre bien avec nos résultats, et c'est d'ailleurs celle qu'a trouvée Llewellyn [19] dans la structure du paradinitrobenzène.

La molécule est représentée figure 8 par ses deux projections orthogonales. On voit que sa configuration est tout à fait conforme à ce que pouvait nous faire prévoir *a priori* la stéréochimie.

L'atome d'iode se trouve dans le plan de l'anneau benzénique auquel il est attaché. La liaison C_4-N_4 n'est pas dans le plan de l'anneau benzénique; remarquons d'ailleurs que si elle s'y trouvait, l'atome C_4 serait à une distance de l'atome d'oxygène O_6 inférieure à la distance de Van der Waals. Nous avons trouvé au contraire, que la liaison N_4-C_7 se trouve dans le plan du 2e anneau benzénique (au moins à 2 ou 3 degrés près).

Les groupes C-NO^2 sont plans. Le groupe situé en para est dans le même plan que l'anneau benzénique auquel il est attaché. Les deux groupes situés en ortho, au contraire, sont tournés par rapport à ce plan. Le groupe $N_1\,O_1\,O_2$, que nous appellerons «extérieur» fait un angle de 28° environ seulement avec le plan de l'anneau benzénique. Le groupe $N_3\,O_5\,O_6$, groupe «intérieur» fait un angle de 55° environ. (Ces angles sont exacts à 3 ou 4 degrés près). En outre les liaisons $C_8\,N_1$ et $C_{12}N_3$ s'écartent un peu du plan de l'anneau benzénique, et les angles $\widehat{C_7\,C_8\,N_1}$ et $\widehat{C_7\,C_{12}\,N_3}$ sont égaux à 127°.

Les distances $O_1\,N_4$ et $O_6\,N_4$ (distance des atomes d'oxygène les plus proches du groupe aminé NH) sont respectivement 2,75 Å et 2,95 Å. La première est nettement inférieure à la distance de Van der Waals, ce qui indiquerait la présence d'une liaison hydrogène entre ces atomes. Au contraire la 2e liaison $O_6\,N_4$, encore qu'assez courte, se rapproche de la normale : il en est sans doute ainsi pour des raisons d'encombrement, car le groupe «intérieur» est proche du 1er anneau benzénique, dont il doit rester à la distance de Van der Waals. La distance $O_2 - C_2$ est de 3,0 Å, et descendrait bien au-dessous de cette valeur si $O_2\,N_2$ était plus courte.

Ce sont également des raisons d'encombrement qui déterminent la position des groupes NO^2 en ortho telle que nous l'avons décrite.

Les plans des anneaux benzéniques font entre eux un angle de 65°; on voit que le groupe NO^2 «intérieur» est presque parallèle au plan du 1er anneau benzénique.

L'angle de valence de l'azote aminé N_4 est de 138°. Cette valeur est grande par rapport à la valeur théorique de 109° dans NH^3, mais elle s'explique facilement par l'encombrement important des substituants.

Une étude précise de l'anneau benzénique eût été intéressante dans notre cas, en vue de mettre en évidence les distorsions ou les déplacements de charge auxquels on peut s'attendre dans une molécule aussi complexe, et en raison du fort effet de polarisation de l'anneau benzénique par les groupes NO^2 (Briegleb [20]). Mais la présence de l'atome d'iode nous empêche, comme nous l'avons dit, d'apporter ces précisions.

Dans le réseau cristallin, les molécules sont en «contact de Van der Waals» en nombreux points.

Les plus courtes distances mesurées entre une molécule et ses proches voisines (en se déplaçant selon les translations *a* ou *c*) sont portées sur la figure 9 qui représente la projection sur xOz d'une maille élémentaire entière. Si nous considérons

d'autre part les contacts entre une molécule et les voisines qui se déduisent d'elle par une translation $\pm b$, nous constatons que ce sont les atomes O_6 et N_4 de chaque molécule respectivement qui sont les plus proches voisins : la distance *inter*moléculaire O_6N_4 est égale à la distance *intra*moléculaire O_6N_4 (2,95 Å).

Les atomes d'iode sont deux à deux en contact, de part et d'autre de chaque centre de symétrie, à 3,95 A.

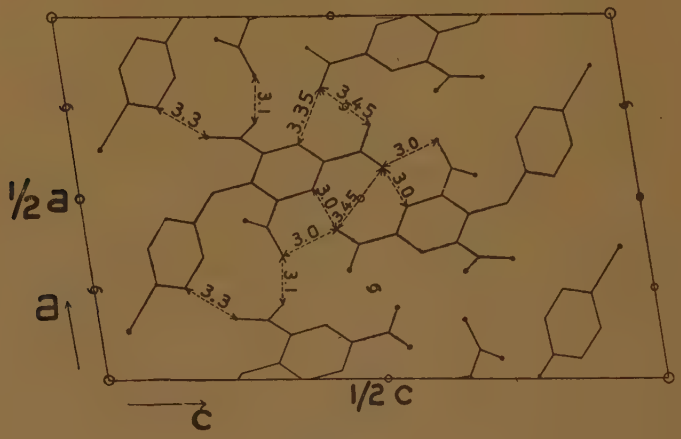
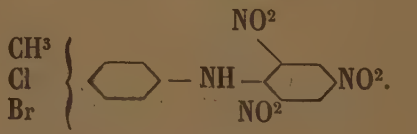


Fig. 9.

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ I_1.

1. Description.

La variété I_1, qui est la variété stable à haute température, s'obtient par évaporation d'une solution mais moins aisément que I_{II} et I_{III}. Nous en avons néanmoins obtenu d'assez beaux cristaux à partir de l'acétate d'éthyle. Ces cristaux sont monocliniques et isomorphes des cristaux des dérivés analogues où l'atome d'iode est remplacé par un atome de chlore, de brome, ou par un groupe méthyle :



L'étude du dérivé méthylé (la « picryltoluidine ») a été faite par Wood, Ayliffe et Cullinane [2]. Nous avons vérifié par des mesures optiques, goniométriques et par les diagrammes de rayons X que les dérivés chloré, bromé et iodé (I_1) sont isomorphes entre eux et isomorphes de la picryltoluidine. Dans le cas de I_1, en raison de la petite taille des cristaux, nous n'avons pas pu faire de mesures goniométriques très précises. Nous avons pu néanmoins mesurer $\beta = 113° (\pm 1/2°)$.

2. Propriétés optiques.

La mesure des indices et celle de l'angle des axes optiques a été faite selon la méthode employée par Wood et Ayliffe [4] pour la picryltoluidine.

Nos résultats, tant quant à l'orientation de l'ellipsoïde des indices que quant à la grandeur des indices, sont d'ailleurs très voisins des leurs, comme on peut s'y attendre pour des corps isomorphes.

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe binaire; le signe est positif; n_γ, bissectrice aiguë des axes, fait un angle de 48° (± 2°) avec l'axe *c* et se trouve dans l'angle obtus des axes *a* et *c*.

Les indices sont (à 0,005 près) :

$n_\alpha = 1{,}620$;
$n_\beta = 1{,}750$ (axe de l'aiguille).

L'angle 2V a été mesuré directement :

$(2V)_D = 81°$.

Le calcul donne :

$n_\gamma = 1{,}99$.

3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie.

Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$a = 14{,}15$ Å;
$b = 5{,}85$ Å;
$c = 18{,}30$ Å.
$\beta = 113°$.

Volume de la maille = 1.395 Å^3.
Nombre de molécules contenues dans la maille : 4.
Densité calculée : 2,05.
Densité mesurée : 2,01.

Extinctions systématiques :

hol présent seulement pour $l = 2n$.
oko présent seulement pour $k = 2n$.

Cet ensemble caractérise de façon non équivoque le groupe $P2_1/c$ (C_{2h}^5). La molécule est placée dans la position générale, qui est d'ordre 4.

Facteurs de structure :

$A = 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky$ pour $k + l$ pair.
$A = 4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky$ pour $k + l$ impair.
$B = 0$ quel que soit *hkl*.

4. Détermination de la structure.

Nous avons ici encore un paramètre court selon l'axe binaire *b*. Nous avons donc commencé par chercher à avoir une projection de la structure parallèlement à *b*.

Nous avons mesuré 221 réflexions (*hol*), que nous avons utilisées pour une

première sommation de PATTERSON, qui nous a donné immédiatement les coordonnées x et z de l'atome d'iode.

$$x_1 = 0{,}097.$$
$$z_1 = 0{,}314.$$

Les facteurs F_{hol} ont été affectés des signes de cos $(hx_1 + lz_1)$. Une première sommation de FOURIER nous a permis d'envisager une hypothèse raisonnable pour la position de la molécule dans la maille, à partir de laquelle nous avons corrigé les signes de certaines taches. Après le 3e essai, nous avons obtenu la synthèse représentée figure 10, qui nous donne la projection sur xOz de la structure.

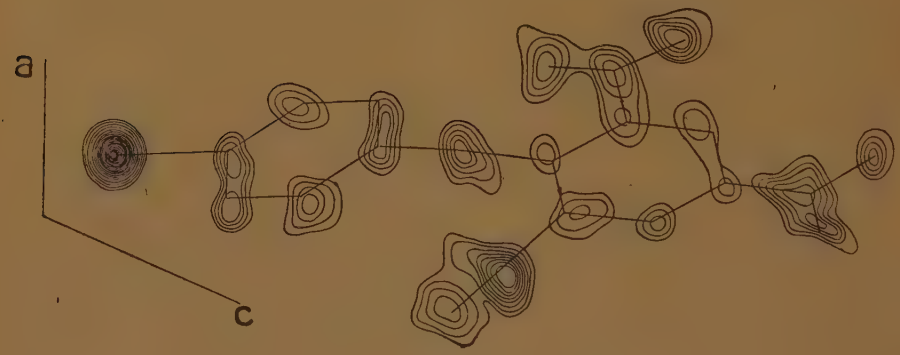


Fig. 10.

Pour déterminer la position de la molécule dans l'espace, nous nous sommes aidés, comme ci-dessus, de la projection yOz et du calcul des facteurs de structure.

La projection de PATTERSON sur yOz nous a donné une valeur approchée de la coordonnée y_1 de l'iode, que nous avons précisée au moyen des projections de FOURIER ultérieures, et qui est

$$y_1 = 0{,}580.$$

Puis en utilisant les 38 réflexions (okl) observées, nous avons calculé une projection de FOURIER yOz, qui ne nous a pas permis du premier coup de situer, même approximativement, la position de notre molécule (fig. 11).

Nous avons donc fait appel à la comparaison des F_{obs} et des F_{calc}, en n'admettant évidemment comme hypothèses possibles que celles qui sont compatibles avec les conditions d'encombrement. Nous nous sommes également aidés, à titre de vérification et de confirmation, de sections de FOURIER, mais d'une manière simplifiée. En effet, le travail de calcul des signes pour tous les F_{hkl} est considérable; nous l'avons entrepris dans le cas du dérivé I_{II}, qui était favorable parce que la contribution de l'atome d'iode était prépondérante dans un grand nombre de taches. Dans le cas qui nous occupe, la détermination des signes eût nécessité un labeur plus grand encore, que nous avons jugé inutile, puisqu'il ne s'agissait ici que de retrouver, dans une structure différente, la même forme de molécule.

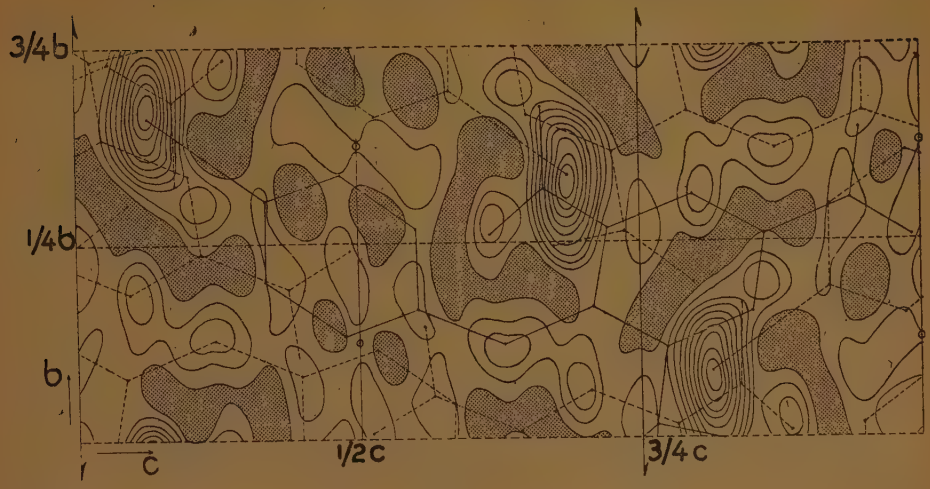


Fig. 11.

TABLEAU DES COORDONNÉES ATOMIQUES DE I_1.

	x.	y.	z.		x.	y.	z.
I	.097	.58	.314	C_1	.154	.36	.415
				C_2	.242	.43	.482
N_1	.419	.78	.757	C_3	.279	.29	.549
N_2	.382	.36	.932	C_4	.230	.08	.549
N_3	.161	.39	.661	C_5	.143	.02	.482
N_4	.265	.99	.624	C_6	.104	.15	.415
				C_7	.295	.09	.703
O_1	.392	.65	.700	C_8	.371	.98	.769
O_2	.486	.74	.821	C_9	.400	.08	.847
O_3	.449	.27	.988	C_{10}	.353	.27	.856
O_4	.345	.54	.941	C_{11}	.277	.38	.792
O_5	.161	.60	.661	C_{12}	.249	.29	.716
O_6	.088	.28	.616				

Nous avons donc simplement affecté les F_{kkl} du signe de $exp\,[2\,\pi i\,(hx_1 + ky_1 + lz_1)]$. Il est certain qu'ainsi un petit nombre de F_{kkl} sont affectés d'un signe erroné, mais les maxima donnés par une sommation de FOURIER ainsi calculée ne sont pas très éloignés des maxima vrais de la distribution électronique. De telles sommations peuvent donner de précieuses indications.

Nous avons donc calculé, avec les 788 réflexions F_{kkl} mesurées, des sections de FOURIER le long des droites parallèles à Oy et passant respectivement par les atomes N_2, N_4, C_{12} et I.

Nous avons ainsi obtenu la position de notre molécule dans la structure I_I (cf. fig. 12).

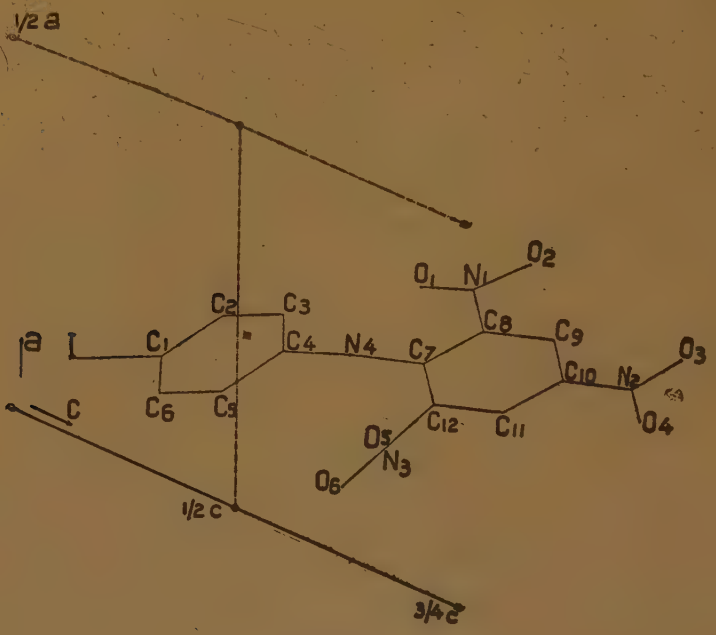


Fig. 12 *a*.

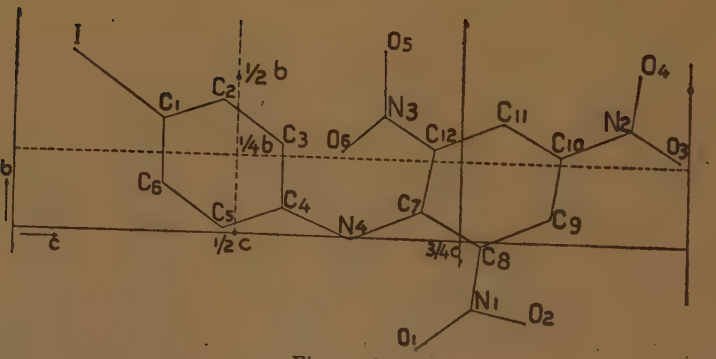


Fig. 12 *b*.

5. Description de la structure.

Les distances interatomiques, les angles de valence et la forme générale de la molécule sont les mêmes que dans la structure I_{III}, à de légères variations près, mais qui sont malgré tout d'un ordre de grandeur supérieur à celui des erreurs expérimentales.

C'est ainsi que la distance I-N_2 (longueur de la molécule) qui est de 11,1 et 11,0 Å dans I_{II} et I_{III} respectivement, est de 10,5 Å dans I_I : la molécule est donc sensiblement plus « ramassée », ce qui est d'ailleurs mis en évidence par le fait que le volume de la maille de I_I est plus faible que ceux de I_{II} et de I_{III}.

Les caractéristiques principales sont néanmoins les mêmes : l'angle de valence de N_4 est 134° (il est de 138° dans I_{II}), les distances $O_1 N_4$ et $O_6 N_4$ sont 2,75 Å et 2,95 Å, comme pour I_{II}. La distance $O_6 C_4$ est légèrement plus courte (2,95 Å). Les plans des anneaux benzéniques font encore entre eux un angle de 65°. La disposition des groupes NO^2 en ortho est la même que dans I_{II}, mais le groupe « intérieur » ne fait qu'un angle de 45° (et non de 55°) avec le plan de l'anneau benzénique auquel il est rattaché.

L'empilement des molécules se fait toujours selon le même mode : les atomes d'iode sont en « contact » le long de l'axe binaire hélicoïdal (I-I = 4,05 Å). Les autres « contacts » de Van der Waals sont notés sur la figure 13. Dans leur succession parallèlement à l'axe *b*, les molécules sont au contact par les atomes O_5 et N_4 (dans I_{II}, ce sont O_6 et N_4 qui sont en contact).

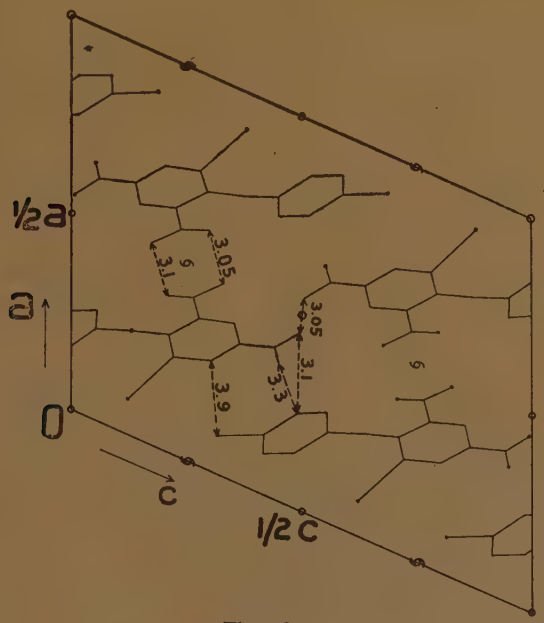


Fig. 13.

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ I_{III}.

1. Description.

La variété I_{III} est celle qu'on obtient le plus communément par évaporation, à température ordinaire, des solutions dans l'acétone ou l'acétate d'éthyle. Elle se présente sous forme de fines aiguilles plates, du système orthorhombique. Dans les petits cristaux, la face (100) (l'axe *c* étant parallèle à l'axe de l'aiguille) est la seule qui soit bien définie. Dans les cristaux dont la largeur dépasse 2 à 3/10 de millimètre, elle est striée, et l'on passe de (100) à ($\bar{1}$00) par une multitude de facettes (*hko*). L'aiguille est limitée à son sommet par les deux faces (012) et (01$\bar{2}$), qui forment entre elles un angle de 100° 0′ (± 5′).

2. Propriétés optiques.

La réfringence et la biréfringence sont très élevées. Il n'y a pas de pléochroïsme notable.

Le plan des axes optiques se trouve dans le plan (010), l'axe a étant la bissectrice aiguë des axes optiques. Le signe est positif.

n_γ est donc dirigé selon a, n_β selon b, n_α selon c. Les indices n_α et n_β ont pu être mesurés par la méthode d'immersion. Dans une solution d'iodure de méthylène saturée de I_{III} et en éclairant le microscope polarisant au moyen d'un monochromateur, on remarque que n_β est supérieur à l'indice du liquide dans le vert et lui est inférieur dans le rouge. Pour $\lambda = 0\mu,56$, le cristal examiné disparaît complètement.

Nous avons mesuré de même n_α, dans le jaune

$$n_\alpha = 1,699,$$
$$n_\beta = 1,743.$$

L'angle des axes optiques a été mesuré directement :

$$(2V)_D = 38°50' \ (\pm\ 1/2°).$$

Le calcul donne pour n_γ :

$$n_\gamma = 2,30.$$

3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie.

Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 22,6 \text{ Å},$$
$$b = 12,4 \text{ Å};$$
$$c = 5,15 \text{ Å}.$$

Volume de la maille : 1.440 Å^3. Densité mesurée : 1,98.

Le nombre de molécules contenues dans la maille est donc :

$$Z = \frac{1440 \times 1,98 \times 0,606}{430} = 4,01.$$

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont les suivantes :

hkl : pas d'extinctions systématiques;
hol, *hko*, *okl* : pas d'extinctions systématiques;
hoo : présent seulement pour $h = 2n$;
oko — — $k = 2n$;
ool — — $l = 2n$.

Ce groupe d'extinctions caractérise de façon non équivoque le groupe $P2_12_12_1$ (D_2^4).

La position la plus générale dans ce groupe étant d'ordre 4, il en résulte que la molécule se trouve placée en position quelconque dans la maille.

4. Détermination de la structure.

Nous avons, ici encore, commencé par accorder tout notre soin à la détermination de la projection de la maille parallèlement au paramètre le plus court (projection xOy).

a. *Projection xOy.*

Nous avons mesuré les intensités de 160 taches (*hko*).

La sommation des intensités (PATTERSON) nous a donné le schéma ci-dessous fig. 14) à partir duquel on trouve facilement la place de l'atome d'iode, dont les coordonnées sont :

$$x_1 = 0{,}294;$$
$$y_1 = 0{,}106.$$

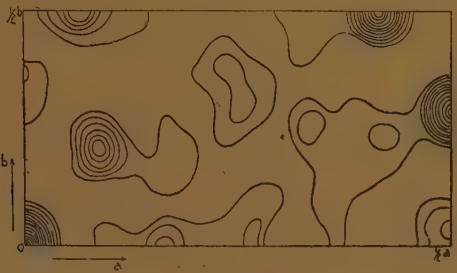


Fig. 14.

Nous prendrons provisoirement comme origine de notre projection xOy le point O_1 ($x_0 = 0{,}25$, $y_0 = 0$), qui est la trace d'un axe binaire hélicoïdal parallèle à c, et qui est donc centre de symétrie de la projection. (Cet artifice permet de rendre les phases de tous les F_{hko} égales à 0 ou à π; cf. *supra*, p. 12.)

La première sommation en série de FOURIER, faite à partir des F_{hko} affectés du signe de la contribution du seul atome d'iode (cf. *supra* p. 12), nous a donné le résultat représenté figure 15. On voit qu'au contraire du cas habituel, dans lequel cette première sommation permet déjà de distinguer l'emplacement vraisemblable de la molécule, nous ne pouvons ici à peu près rien en dire *a priori* et nous sommes obligés de nous retourner vers la méthode des tâtonnements (trial and error).

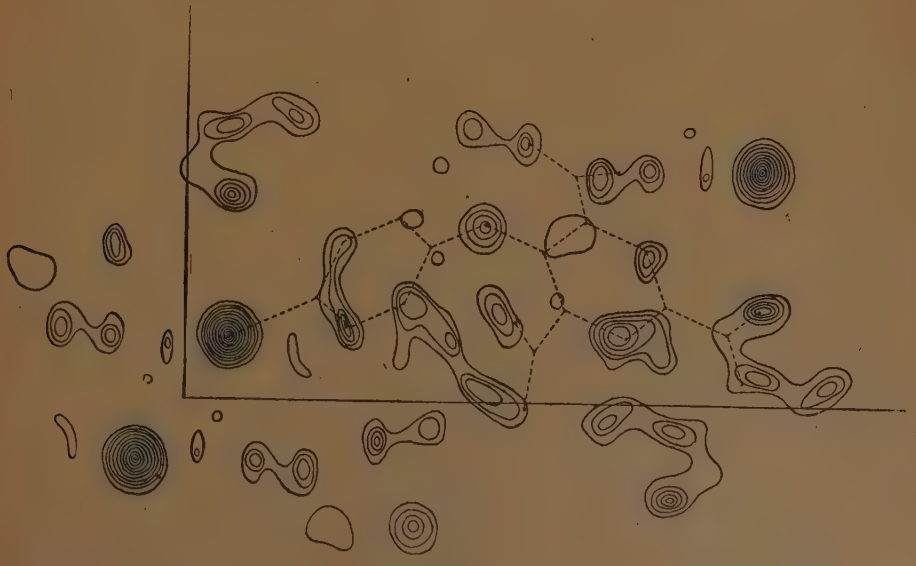


Fig. 15.

Nous avons cru utile de signaler ce cas, dans lequel la méthode, ordinairement si simple, de l'utilisation de l'atome lourd, ne permet pas d'aboutir directement, sans hypothèse sur la forme de la molécule.

Nous avons donc cherché une position vraisemblable de la molécule, capable de rendre compte de l'intensité des taches d'indices les plus faibles. Grâce aux abaques de facteur de structure, ce travail peut être mené à bien assez rapidement sans trop de calculs fastidieux.

Nous avons pu ainsi trouver une hypothèse donnant un accord quantitatif raisonnable entre facteurs de structure calculés et observés. Nous avons, à partir de cette hypothèse, rectifié le signe de certaines taches importantes (la tache [600] en particulier) pour lesquelles le facteur contributif de l'atome d'iode était de signe contraire et notablement inférieur en valeur absolue, à celui du reste des autres atomes. C'est à cause du nombre et de l'importance de ces taches que notre première projection était « illisible ».

Puis, par le procédé habituel d'approximations successives, nous avons obtenu finalement la projection représentée par la figure 16.

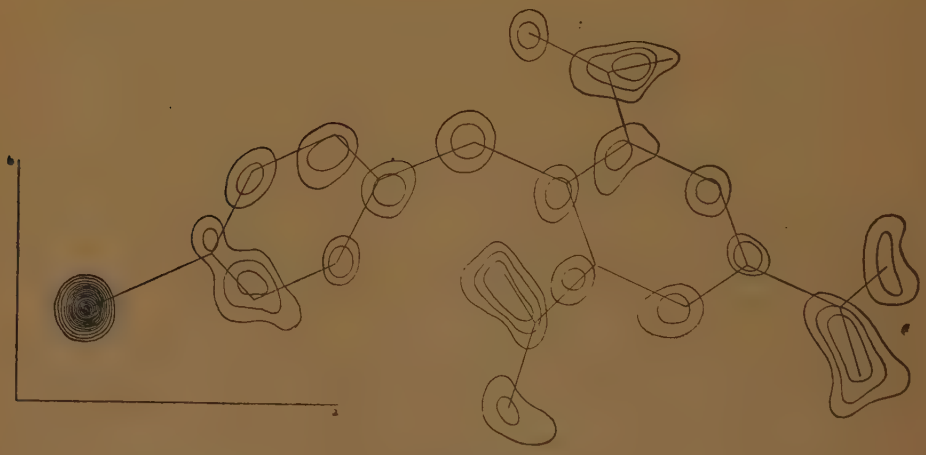


Fig. 16.

b. *Détermination de la position de la molécule dans l'espace.*

Nous nous sommes tout d'abord aidés de la projection sur le plan xOz, parallèle à la plus grande dimension de la molécule. Une sommation des intensités F_{hol}^2 nous a donné la place approximative de l'atome d'iode ($0,10 < z_1 < 0,15$). Les 4 molécules de la maille se recouvrant l'une l'autre en projection sur xOz, nous avons fait appel aux mêmes méthodes que dans les cas précédents : comparaison des F_{calc} et des F_{obs}. (fig. 17), et section de Fourier simplifiée. Notre groupe spatial ne comportant pas cette fois-ci de centre de symétrie, nous sommes obligés de calculer la phase de chaque tache. Nous nous sommes contentés de calculer la phase de l'atome d'iode seul, et avons affecté chaque F_{hkl} de cette phase. Le résultat est assurément encore plus erroné que dans le cas précédent des structures centrosymétriques. Nous avons néanmoins obtenu de cette façon des indications intéres-

santes sur la place des atomes d'oxygène, qui nous ont permis de fixer définitivement notre structure.

La coordonnée z de l'atome d'iode s'établit finalement à

$$z_1 = 0{,}10.$$

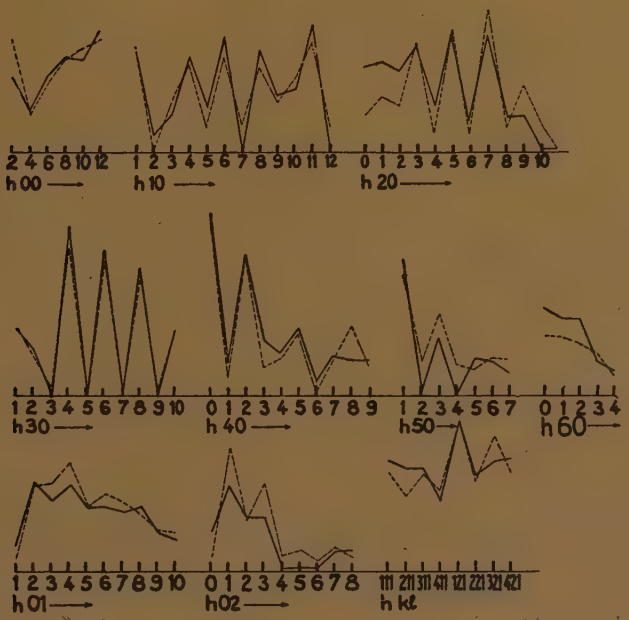


Fig. 17.

C'est la comparaison des F_{calc} et F_{obs} qui nous a conduit à cette valeur. En effet, en projection selon xOz, le pic dû à l'atome d'iode est déformé par la superposition d'atomes de carbone, et on ne peut mesurer directement z_1 sur la projection (fig. 18).

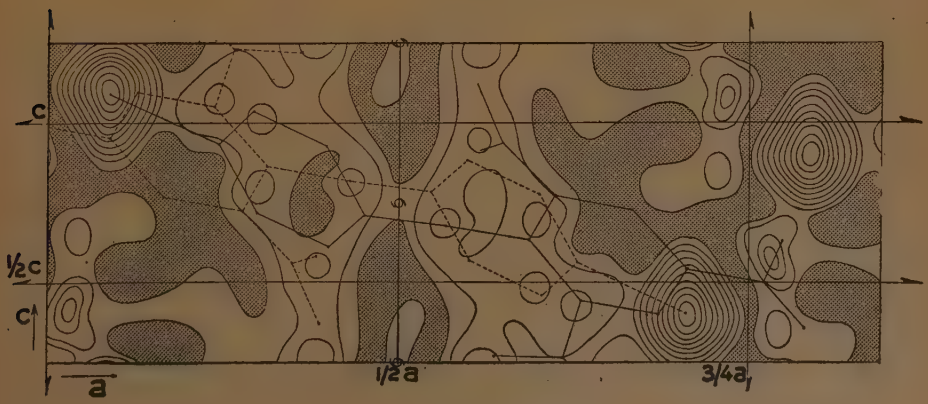


Fig. 18.

TABLEAU DES COORDONNÉES ATOMIQUES DE I_{III}.

	x.	y.	z.		x.	y.	z.
I	.294	.106	.10	C_1	.372	.170	.93
				C_2	.397	.266	.04
N_1	.618	.383	.26	C_3	.450	.308	.93
N_2	.762	.123	.50	C_4	.476	.258	.71
N_3	.574	.097	.94	C_5	.450	.163	.61
N_4	.535	.302	.68	C_6	.398	.119	.72
				C_7	.593	.256	.63
O_1	.568	.425	.28	C_8	.632	.302	.45
O_2	.657	.399	.10	C_9	.686	.259	.40
O_3	.791	.169	.36	C_{10}	.703	.167	.54
O_4	.774	.044	.63	C_{11}	.666	.119	.73
O_5	.558	.000	.91	C_{12}	.612	.164	.78
O_6	.554	.153	.87				

5. Description de la structure (Fig. 19 et 20.)

Le paramètre le plus court de cette structure étant identique à celui de I_{II} (5,15 Å) on peut s'attendre a priori à ce que les projections de la molécule parallèlement à cette translation soient identiques. C'est en effet presque le cas, encore qu'il y ait entre les projections une différence assez sensible, due à ce que les molécules n'ont pas tout à fait la même orientation par rapport à cet axe.

La différence fondamentale entre le mode d'assemblage I_{III} et les deux autres modes I_I et I_{II} provient de l'absence de centre de symétrie : alors que la maille de I_I et I_{II} contient 2 molécules d'une espèce (disons droite) et 2 d'une autre (gauche), la maille I_{III} contient 4 molécules du même type. Quant à la molécule elle-même ses dimensions et sa forme sont exactement les mêmes dans ce cas que dans la structure I_{II}. La seule différence notable est que le groupe NO^2 en ortho « extérieur », a une orientation inverse par rapport à l'anneau benzénique : l'atome O_1, au lieu d'être du même côté que l'atome I par rapport à cet anneau, se trouve de l'autre côté.

On peut facilement rendre compte de cette anomalie apparente, en suivant de manière continue la rotation autour des liaisons C_7N_4 et C_4N_4 (rotations qui doivent être libres en phase liquide) de façon à passer d'une molécule à son image dans un miroir. Le groupe NO^2 qui était primitivement intérieur devient extérieur, mais, l'oxygène O ne pouvant traverser le plan de l'anneau, on n'obtient pas tout à fait l'image dans un miroir de la molécule précédente, mais bien la 2° forme de molécule que nous observons dans I_{III}.

Les atomes d'iode sont en « contact de VAN DER WAALS » (4,15 Å) le long des axes binaires hélicoïdaux parallèles à c. Les molécules présentent des « contacts » moins nombreux que dans la structure I_{II}. Les plus courtes distances sont portées sur la figure 20.

Cette structure est un peu moins dense que la structure I_{II}. Le volume de la maille est d'ailleurs sensiblement supérieur.

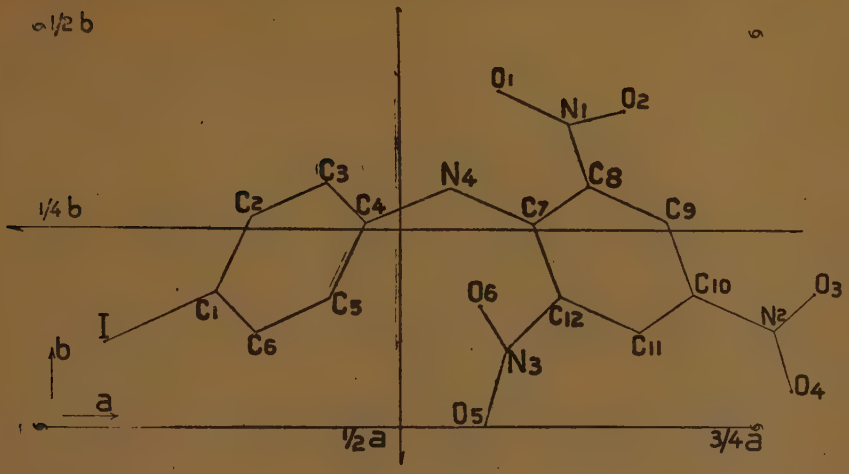


Fig. 19 *a*.

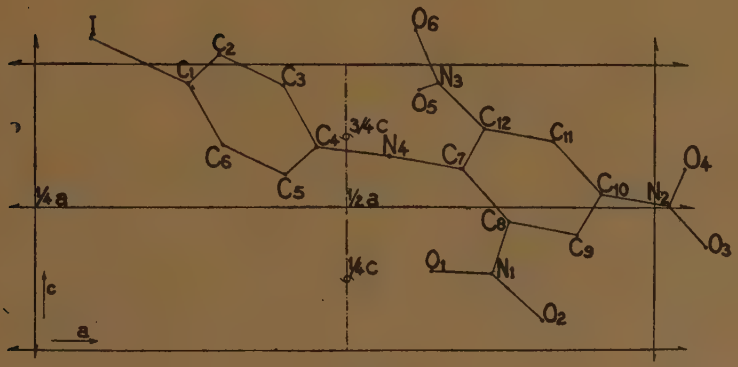


Fig. 19 *b*.

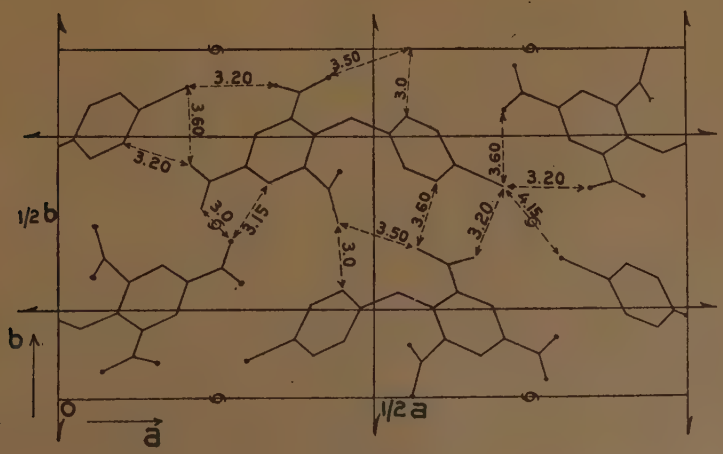


Fig. 20.

CONCLUSIONS.

1. Structure de la molécule.

Nous pouvons conclure de l'étude de la structure cristalline des 3 variétés de la picryl-p-iodaniline que la molécule constituante du réseau garde, à peu de chose près, la même forme dans les 3 structures.

Cette conclusion se trouve d'ailleurs en accord avec le fait qu'il n'existe en solution qu'une seule espèce de molécule de picryl-p-iodaniline : les solutions des 3 variétés dans le même solvant sont identiques, et l'évaporation d'une solution préparée à partir d'une des 3 variétés donne indifféremment les 3 variétés.

L'allure générale de la molécule est tout à fait dissymétrique : l'azote aminé central a un angle de valence de 135° environ, et les deux anneaux benzéniques sont tournés l'un par rapport à l'autre de 65°. Le groupe NO^2 situé en para se trouve dans le plan de l'anneau benzénique auquel il est lié ; les deux autres groupes forment avec ce plan des angles de 20° et de 50° environ. Les valeurs de ces angles semblent n'être déterminées que par l'encombrement stérique.

Nous avons établi avec certitude la présence d'une liaison entre l'oxygène d'un groupe NO^2 situé en ortho, et l'azote aminé. Nous n'avons pu par contre, en raison à la fois de la complication de la molécule et de la présence de l'atome d'iode, définir la position de chaque atome dans la molécule avec suffisamment d'exactitude pour pouvoir mettre en évidence des déformations. Il faudrait plutôt, pour parvenir à ce but, étudier la structure de molécules plus simples et constituées uniquement d'atomes légers.

Dans les variétés I_{II} et I_{III}, stables à la température ordinaire, la molécule a exactement la même forme.

Dans la variété I_I, stable à haute température, on relève de légères différences : la molécule est plus « ramassée », l'angle de valence de l'azote aminé, plus faible. On ne peut néanmoins parler d'isomérie par rapport aux autres variétés, car les différences entre les deux formes de molécule ne sont dues qu'à des rotations autour de liaisons simples (liaisons C-NH et C-NO^2), rotations qui sont plus ou moins libres (à l'empêchement stérique près) à l'état liquide et qui « se figent » à l'état cristallin dans des positions légèrement différentes, correspondant à des empilements différents des molécules. La légère contraction de l'angle de valence de l'azote aminé que nous avons constatée entre I_{II} et I_I peut vraisemblablement s'expliquer elle aussi par la rotation des radicaux qui, en modifiant les distances intramoléculaires, peut faire varier la valeur de certains angles de valence.

2. Comparaison des trois structures cristallines.

La structure moléculaire restant la même dans tous les cas, le polymorphisme est dû au fait que les mêmes molécules peuvent s'assembler en un réseau cristallin de trois manières différentes, correspondant toutes trois à un équilibre stable. La formation simultanée des trois variétés à partir du même solvant et à la même température montre en outre que les différences d'énergie des trois réseaux doivent être très faibles.

Les 3 structures sont du type « moléculaire » (par opposition aux types ionique et homéopolaire) comme c'est le cas pour la plupart des cristaux organiques. Les molécules sont en contact de VAN DER WAALS les unes avec les autres. Les contacts se situent pour la plupart entre atomes d'oxygène, puisque ceux-ci sont situés sur la partie externe de la molécule. Notons cependant les contacts entre oxygène et azote aminé, qui font le pendant de la faible liaison intramoléculaire O_1-N_4. Les atomes d'iode, qui sont les plus encombrants, sont groupés soit autour d'axes hélicoïdaux (I_I et I_{III}) soit de part et d'autre de centres de symétrie (I_{II}). Nous avons trouvé 3 valeurs différentes du diamètre de VAN DER WAALS de l'iode 3,95 — 4,05 — 4,15. Ces différences sont supérieures à l'erreur expérimentale.

Les propriétés optiques des 3 variétés sont très voisines. En particulier, dans le cas de I_{II} et de I_{III}, les ellipsoïdes des indices sont orientés exactement de la même façon par rapport à la molécule. L'axe n_γ est parallèle à la plus grande dimension de la molécule, l'axe n_α à la plus courte. Les valeurs des indices principaux sont très voisines.

Nous pouvons distinguer, au point de vue de la structure du réseau :

— d'une part les variétés I_{II} et I_{III} qui ne diffèrent que par le fait que I_{II} a un réseau centrosymétrique et I_{III} un réseau dépourvu de centre de symétrie. I_{III} ne contient de molécules que d'une seule espèce (droite ou gauche), alors que la maille de I_{II} contient 2 molécules droites et 2 gauches. Il en résulte pour I_{III} une structure un peu moins dense ($VI_{III} = 1.440$ Å^3, $VI_{II} = 1.410$ Å^3). Mais les molécules sont identiques, et leur empilement parallèlement à la translation la plus courte (axe c de I_{III}, axe b de I_{II}) est sensiblement le même.

— d'autre part la variété I_I, qui diffère des deux précédentes en ce que la molécule a des dimensions légèrement différentes : elle est plus « ramassée ». Le volume de la maille est de 1.395 Å^3.

Rappelons enfin que le passage d'une variété à une autre ne peut être continu : les transformations $I_{III} \rightleftarrows I_I$ et $I_{II} \longrightarrow I_I$ ne laissent aucune trace de l'orientation initiale : un cristal unique, après transformation, est décomposé en petits cristallites orientés dans toutes les directions ; ceci concorde avec le fait que les structures I_{II} et I_{III} sont assez différentes de I_I. Nous n'avons jamais pu observer de transformation $I_{II} \longrightarrow I_{III}$ ou inversement.

NOTE I.

Spectres d'absorption.

En vue de comparer les différentes espèces cristallines de *I* et leurs solutions, nous en avons pris les spectres d'absorption dans le visible. Notre travail n'étant pas quantitatif, nous ne pouvons donner de courbes d'absorption. Nous avons constaté néanmoins que tous nos spectres étaient de même type : absorption totale pour toutes les longueurs d'onde inférieures à une valeur minima (qui est toujours $\geq 0\mu,50$) ; celle-ci ne se présente pas comme une « tête de bande », mais comme une valeur au voisinage de laquelle le coefficient d'absorption croît très rapidement de manière continue. Pour les plus grandes longueurs d'onde, nous n'avons pu mettre en évidence de « structure » du spectre d'absorption ; il semble y avoir transmission complète jusqu'à l'extrémité du spectre visible.

Nous avons toutefois vérifié quantitativement (au moyen d'un photocolorimètre et en préparant des solutions d'égale concentration) que les solutions des trois variétés cristallines dans un même solvant étaient identiques.

Le tableau ci-dessous contient un classement des solutions et des variétés cristallines de *I*. Les premières sont jaune clair, les dernières sont rouge orangé. Les valeurs qui ont été assignées à la « limite d'absorption » sont quelque peu arbitraires, mais la succession, selon les longueurs d'onde croissantes, est correcte.

	LIMITE D'ABSORPTION (EN μ).
Solution C^2H^5OH	0,505
Solution CCl^4	0,505
Solution CH^3COOH	0,52
Solution $CH^3COOC^2H^5$	0,525
Solution benzène	0,525
Solution $CH^3–CO–CH^3$	0,533
Variété I_{II}	0,537
I vitreux	0,542
Variété I_{III}	0,547
Variété I_I	0,563
Solution pyridine	0,563

NOTE II.

Variété vitreuse.

Nous avons pris le diagramme de Rayons X de *I* vitreux : nous obtenons un diagramme de liquide, comportant un halo très large, aux bords assez nets du côté des petits angles, ce bord correspondant à des distances de 14 Å, c'est-à-dire à la longueur de la molécule.

La variété vitreuse présente les propriétés physiques habituelles d'un état métastable : très grande solubilité, densité relativement faible ($d = 1,88$ contre 2,0 pour les variétés cristallines) La cristallisation s'amorce et progresse très rapidement au contact d'un solvant.

Nous avons observé le même phénomène de solidification vitreuse sur toute une série de dérivés de la diphénylamine : il semble donc que ce soit simplement la forme assez compliquée de toutes ces molécules qui soit responsable d'une surfusion aussi prononcée : très enchevêtrées à l'état liquide, elles éprouvent quelques difficultés à prendre l'état cristallin ordonné.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

(1) Cullinane, Embrey et Davies. — *J. Phys. Chem.*, **36**, p. 1434 (1932).
(2) Wood, Aylife et Cullinane. — *Phil. Mag.*, **19**, p. 405 (1935).
(3) Wood et Aylife. — *J. Sci. Instr.*, **12**, p. 194 (1935).
(4) Wood et Aylife. — *Phil. Mag.*, **21**, p. 321 (1936).
(5) Robertson. — *J. Sci. Instr.*, **20**, p. 175 (1943).
(6) Cox et Shaw. — *Proc. Roy. Soc., A.* **127**, p. 71 (1930).
(7) Huse et Powell. — *J. Chem. Soc.*, **1940**. p. 1398.
(8) Carlisle et Crowfoot. — *Proc. Roy. Soc., A.* **184**, p. 64 (1945).
(9) Lipson et Beevers. — *Proc. Phys. Soc.*, **48**, p. 772 (1936).
(10) Lonsdale. — *Structure Factor Tables*, Bell et Sons, Londres, 1936.
(11) Couffignal. — Tables de Produits de Lignes trigonométriques, Gauthier-Villars, Paris, 1943.
(12) Bragg et Lipson. — *Z. Krist.*, **95**, p. 323 (1936).
(13) Bunn. — *Chemical Crystallography*, Oxford, 1945, p. 264.
(14) Robertson et White. — *Proc. Roy. Soc., A.* **190**. p. 329 (1947).
(15) Robertson et Woodward. — *J. Chem. Soc.*, **1940**. p. 36.
(16) Corey. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, p. 1598 (1938).
(17) Lévy et Corey. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63**. p. 2095 (1941).
(18) Van Niekerk. — *Proc. Roy. Soc., A.* **181**. p. 314 (1943).
(19) Llewellyn. — *J. Chem. Soc.*, **1947**. p. 884.
(20) Briegleb et Kambeitz. — *Z. Phys. Ch.*, **32**, p. 305 (1936) et références précédentes.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

INTRODUCTION 6

PRÉPARATION DES TROIS VARIÉTÉS POLYMORPHIQUES DE LA N-PICRYL-P-IODANILINE.

1. Obtention des trois variétés polymorphiques 7
2. Préparation de I vitreu·. Cristallisation du « verre » 7
3. Transformation des variétés les unes dans les autres 8

DESCRIPTION DES MÉTHODES EMPLOYÉES DANS LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES.

1. Propriétés optiques 9
2. Caractéristiques de la maille élémentaire 10
3. Mesure des intensités 10
4. Synthèse de Fourier et de Patterson 11
5. Critique des résultats. Sources d'erreurs 13

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ III.

1. Description 15
2. Propriétés optiques 15
3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie 15
4. Détermination de la structure 16
5. Description de la structure 22

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ II.

1. Description 24
2. Propriétés optiques 25
3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie 25
4. Détermination de la structure 25
5. Description de la structure 28

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ III.

1. Description 29
2. Propriétés optiques 30
3. Paramètres du réseau cristallin. Groupe spatial de symétrie 30
4. Détermination de la structure 30
5. Description de la structure 34

CONCLUSIONS.

1. Structure de la molécule 36
2. Comparaison des trois structures cristallines 36

BIBLIOGRAPHIE 38

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté.

ÉTUDE DES MOUVEMENTS DE PIVOTEMENT ET DE TRANSLATION DES MOLÉCULES DANS LES CRISTAUX.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 décembre 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.